

SÉRIE A, N° 334

N° D'ORDRE

995.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES,

PAR

M. Isidore POUGET,

Agrégé de l'Université,

Chef de Travaux pratiques à la Faculté des Sciences de Rennes.

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES SUR LES SULFO ET LES SÉLÉNIO-
ANTIMONITES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 19 juin 1899, devant la Commission d'Examen.

MM. TROOST, *Président.*

BOUTY, } *Examineurs.*
DITTE, }

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-LIBRAIRE

DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,
Quai des Grands-Augustins, 55.

1899

SÉRIE A, N° 334

N° D'ORDRE

995.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES,

PAR

M. Isidore POUGET,

Agrégé de l'Université,

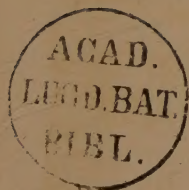
Chef de Travaux pratiques à la Faculté des Sciences de Rennes.

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES SUR LES SULFO ET LES SÉLÉNIO-
ANTIMONITES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le *19* juin 1899, devant la Commission d'Examen.

MM. TROOST, *Président.*
BOUTY, } *Examineurs.*
DITTE, }



PARIS,

GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-LIBRAIRE

DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,
Quai des Grands-Augustins, 55.

1899

UNIVERSITÉ DE PARIS.

FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS.

	MM.	
Doyen.....	DARBOUX, Professeur...	Géométrie supér.
Professeur honoraire..	HERMITE.	
	DE LACAZE-DUTHIERS.	Zoologie, Anatomie, Physiol. comparée.
	TROOST.....	Chimie.
	LIPPMANN.....	Physique.
	HAUTEFEUILLE.....	Minéralogie.
	BOUTY.....	Physique.
	APPELL.....	Mécanique rationn.
	DUCLAUX.....	Chimie biologique.
	BOUSSINESQ.....	Calcul des probabi- lités, Physique ma- thématique.
	PICARD.....	Analyse supérieure et Algèbre supér.
	POINCARÉ.....	Astronomie mathé- matique et Méca- nique céleste.
Professeurs.....	YVES DELAGE.....	Zoologie, Anatomie, Physiol. comparée.
	BONNIER.....	Botanique.
	DASTRE.....	Physiologie.
	DITTE.....	Chimie.
	MUNIER-CHALMAS.....	Géologie.
	GIARD.....	Zoologie, Évolution des êtres organisés.
	WOLF.....	Astronomie phys.
	KOENIGS.....	Mécanique phys. et expérimentale.
	VÉLAIN.....	Géographie phys.
	GOURSAT.....	Calcul différentiel et Calcul intégral.
	N.....	Chimie organique.
	CHATIN.....	Zoologie, Anatomie, Physiol. comparée.
Professeurs adjoints..	PELLAT.....	Physique.
	PUISEUX.....	Mécanique et Astro- nomie.
Secrétaire.....	FOUSSEREAU.	

A

MONSIEUR LECHARTIER,

CORRESPONDANT DE L'INSTITUT,
DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES DE RENNES.

PREMIÈRE THÈSE.

RECHERCHES

SUR

LES SULFO ET LES SÉLÉNIOANTIMONITES.

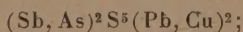
INTRODUCTION.

Les sulfoantimonites résultent de l'union du sulfure d'antimoine Sb^2S^3 avec les sulfures métalliques.

Un certain nombre de ces composés existent dans la nature. La composition de la plupart de ces minéraux permet de les rapporter à trois types principaux (1) :

1° *Les orthosulfoantimonites ou normaux*, de formule SbS^3M^3 , auxquels se rattachent : l'argyritrose SbS^3Ag^3 , la boulangérite $(\text{SbS}^3)^2\text{Pb}^3$, la bournonite $(\text{SbS}^3)^2\text{Pb}^2\text{Cu}$;

2° *Les pyrosulfoantimonites*, de formule $\text{Sb}^2\text{S}^5\text{M}^4$, avec la plumosité $\text{Sb}^2\text{S}^5\text{Pb}^2$, la panabase



3° *Les metasulfoantimonites* SbS^2M ; à ce type appartiennent : la miargyrite SbS^2Ag , la wolfsbergite $(\text{SbS}^2)^2\text{Cu}$, la berthiériste $(\text{SbS}^2)^2\text{Fe}$, la zinkénite $(\text{SbS}^2)^2\text{Pb}$.

Plusieurs de ces substances minérales ont été reproduites

(1) WURTZ, *Dict. de Ch.*, t. I, p. 350.

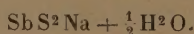
artificiellement : la zinkénite par Fournet ⁽¹⁾, l'argyritrose par de Sénarmont ⁽²⁾, puis par Margottet ⁽³⁾, la panabase par Durocher ⁽⁴⁾.

A côté de ces composés naturels viennent se placer d'autres sulfoantimonites dont les propriétés sont encore mal connues.

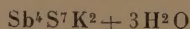
On sait depuis longtemps que le sulfure d'antimoine, Sb_2S_3 , se dissout facilement dans les sulfures alcalins; cette propriété est couramment utilisée dans l'analyse pour la séparation de l'antimoine; mais les produits de ces réactions ont été fort peu étudiés.

Berzélius admet dans ces dissolutions l'existence de sulfoantimonites alcalins ⁽⁵⁾; il signale un sulfoantimonite de potassium obtenu par l'évaporation des eaux-mères de la préparation du kermès sous forme d'une masse cristalline blanche, très déliquescente et dont il n'indique pas la composition ⁽⁶⁾.

Unger ⁽⁷⁾ dissout du sulfure d'antimoine dans une dissolution de soude; la solution additionnée d'alcool lui donne un précipité amorphe, rouge brun, de métasulfoantimonite de sodium auquel il assigne la formule



En 1886, M. Diite ⁽⁸⁾ prépare le pyrosulfoantimonite de potassium en beaux cristaux octaédriques jaunes de formule $\text{Sb}_2\text{S}_5\text{K}_4$, le métasulfoantimonite SbS_2K en cristaux rougeâtres, et un composé plus complexe



⁽¹⁾ *Journal für prakt. Chemie*, 1834, t. II, p. 490.

⁽²⁾ *Ann. de Ch. et de Ph.*, 3^e série, t. XXXII.

⁽³⁾ *Thèse de la Faculté des Sciences de Paris*, 1878.

⁽⁴⁾ *Comptes rendus*, t. XXXII, p. 825.

⁽⁵⁾ *Lehrbuch der Chemie*, t. IV, p. 64.

⁽⁶⁾ *id.* *id.* t. IV, p. 145.

⁽⁷⁾ FEHLING, *Handwörterbuch der Chemie*, t. I, p. 699.

⁽⁸⁾ *Comptes rendus*, t. CII, p. 168.

qui se présente sous forme de petits cristaux rouge clair, transparents.

Je me suis proposé d'étudier la dissolution du sulfure d'antimoine dans les sulfures alcalins et alcalino-terreux, et d'essayer ainsi de préparer une série de sulfoantimonites.

La première Partie de ce travail comprend l'étude des sulfoantimonites alcalins et alcalino-terreux.

Les dissolutions des sulfoantimonites alcalins donnent avec les sels métalliques des métaux lourds des précipités qui sont des sulfoantimonites plus ou moins complexes : je les étudie dans une deuxième Partie.

Les recherches qui font l'objet de la troisième Partie de ce travail ont été effectuées sur les conseils de M. Ditte :

J'ai pu préparer quelques sélénioantimonites analogues aux sulfoantimonites correspondants ; ces analogies viennent s'ajouter à celles déjà si nombreuses du soufre et du sélénium.

Il est classique de ranger le tellure à côté du sélénium et du soufre ; dans un travail récent M. Metzner ⁽¹⁾ a montré que les combinaisons du sélénium et du tellure avec les métalloïdes (O, Cl, Br, F) ne justifiaient pas ce rapprochement.

En est-il de même avec les composés métalliques autres que les composés hydrogénés, bases de la classification de Dumas ?

Tel est le problème que j'ai résolu dans un cas particulier : celui des sulfures, sélénures, tellures alcalins. Ici encore le tellure se sépare nettement du sélénium et du soufre.

Ces recherches ont été effectuées au laboratoire de Chimie de la Faculté des Sciences de Rennes ; MM. Le-

(1) METZNER, *Ann. de Ch. et de Phys.*, 7^e série, t. XV, p. 203.

chartier et Cavalier ont bien voulu m'aider de leurs conseils; qu'ils me permettent de leur témoigner ici toute ma reconnaissance.

PREMIÈRE PARTIE.

SULFOANTIMONITES ALCALINS ET ALCALINO-TERREUX.

CHAPITRE I.

MÉTHODES ANALYTIQUES.

J'exposerai tout d'abord les procédés d'analyse que j'ai utilisés dans l'étude des sulfoantimonites alcalins et alcalinoterreux.

I. Dosage de l'antimoine. — L'antimoine des sulfoantimonites alcalins ou alcalino-terreux peut être dosé facilement soit par l'électrolyse, grâce à leur solubilité dans l'eau ou les sulfures alcalins, soit par un procédé volumétrique. C'est ce dernier mode de dosage que j'ai employé le plus souvent en utilisant la méthode volumétrique de Mohr; elle repose sur la réaction suivante: en solution alcaline l'oxyde d'antimoine est transformé par l'iode en acide antimonique; l'empois d'amidon peut servir d'indicateur de la fin de la réaction.

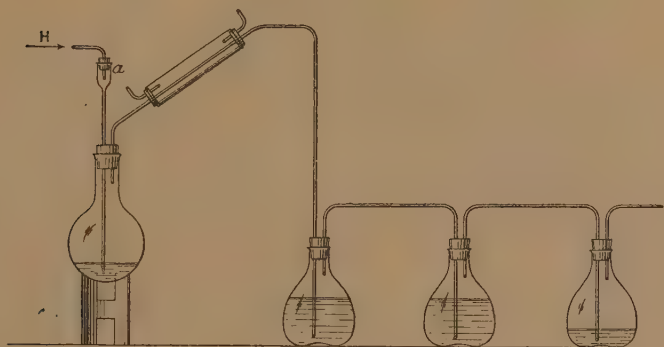
Le sulfoantimonite est dissous dans une quantité d'acide chlorhydrique aussi faible que possible, on fait bouillir pour chasser l'hydrogène sulfuré, on ajoute de l'acide tartrique puis du bicarbonate de soude jusqu'à neutralisation. Lorsque ce résultat est atteint la liqueur est additionnée de 10^{cc} à 20^{cc} d'une solution saturée de bicarbonate de soude et de quelques gouttes d'amidon et l'on procède au titrage avec une liqueur d'iode titrée.

Le virage se fait très nettement au bleu, si l'on a soin

d'opérer à une température voisine de 35° , et de se servir d'amidon de préparation récente.

II. *Dosage du soufre.* — Les sulfoantimonites alcalins et alcalino-terreux sont décomposés par l'acide chlorhydrique concentré : tout le soufre que contiennent ces substances passe à l'état d'hydrogène sulfuré; on peut donc utiliser pour le dosage du soufre une méthode sulfhydrométrique.

Fig. 1.



Dans mes expériences, j'ai trouvé commode d'absorber l'hydrogène sulfuré par une solution titrée d'iode (la même solution servait à la fois au dosage de l'antimoine et du soufre); lorsque l'opération est terminée je dose au moyen d'une liqueur titrée d'hyposulfite de soude, l'iode restant dans la dissolution : la quantité d'iode disparu mesure l'hydrogène sulfuré.

L'appareil dont je me sers se compose d'un petit ballon où se fait la décomposition de la substance, et dont le bouchon porte un tube à entonnoir plongeant jusqu'au fond du ballon et un tube à dégagement. Le dernier est relié à un réfrigérant ascendant à la suite duquel sont disposés deux barboteurs entre lesquels est réparti un volume connu de dissolution titrée d'iode (la quantité d'iode est toujours supérieure au double de celle qui doit intervenir dans la réaction); un troisième barboteur, destiné à arrêter

les vapeurs d'iode qui pourraient être entraînées contient un volume connu de solution d'hyposulfite de soude titrée.

La substance pesée est introduite dans le ballon avec une petite quantité d'eau; on dirige dans l'appareil, par l'intermédiaire du tube à entonnoir un courant d'hydrogène pur. Lorsque l'appareil est purgé d'air, on débouche un instant en *a* pour introduire l'acide chlorhydrique, et l'on effectue la décomposition de la substance d'abord à froid, puis en chauffant; on maintient l'ébullition pendant une demi-heure. L'appareil est d'ailleurs parcouru par un courant lent d'hydrogène pendant toute la durée de l'opération. Lorsqu'elle est terminée on mélange les liquides des trois barboteurs et l'on procède au titrage.

III. *Dosage du métal.* — Pour le dosage des métaux alcalins et alcalino-terreux j'ai utilisé les procédés habituels.

En général, ces dosages étaient pratiqués sur des prises d'essais différentes; on peut cependant les effectuer tous sur une seule.

La substance pesée est d'abord utilisée pour le dosage du soufre; le résidu est traité par l'hydrogène sulfuré qui précipite l'antimoine à l'état de sulfure, on le sépare par filtration: le liquide filtré sert au dosage du métal alcalin; le sulfure d'antimoine, redissous dans une petite quantité d'acide chlorhydrique, est utilisé pour le dosage volumétrique de l'antimoine.

CHAPITRE II.

MÉTAUX ALCALINS.

I. — SELS DE POTASSIUM.

On connaît trois sulfoantimonites de potassium qui ont été décrits par M. Ditte ⁽¹⁾ :

Le métasulfoantimonite, obtenu par fusion d'un mélange en proportions convenables de sulfure d'antimoine, carbonate de potasse et soufre; la masse est reprise par l'eau, le résidu constitue de petits cristaux rouges de formule SbS^2K .

Le pyrosulfoantimonite $\text{Sb}^2\text{S}^5\text{K}^4$, et un composé plus complexe $\text{Sb}^4\text{S}^7\text{K}^2 + 3\text{H}^2\text{O}$, s'obtiennent tous deux par l'action directe du sulfure de potassium en dissolution.

Une dissolution concentrée de sulfure de potassium dissout facilement une grande quantité de sulfure d'antimoine, la liqueur obtenue évaporée dans le vide donne de beaux cristaux octaédriques jaunes de pyrosulfoantimonite.

Une dissolution moyennement concentrée de sulfure de potassium, saturée de sulfure d'antimoine, laisse d'abord déposer dans le vide de petits cristaux rouge clair de formule $\text{Sb}^4\text{S}^7\text{K}^2 + 3\text{H}^2\text{O}$, puis des cristaux jaunes de pyrosulfoantimonite.

Dans le but de préparer l'orthosulfoantimonite SbS^3K^3 , j'ai repris l'étude de la combinaison du sulfure d'antimoine avec le sulfure de potassium.

Je me suis servi de solutions de sulfure de potassium de préparation récente, exemptes de polysulfures et d'hyposulfite. Leur concentration était mesurée, soit par un titrage sulfhydrométrique, soit par une méthode alcalimétrique : à

⁽¹⁾ *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. CII, p. 168.

un volume exactement mesuré de la dissolution j'ajoutais une solution titrée d'acide sulfurique en quantité suffisante pour décomposer complètement le sulfure, l'hydrogène sulfuré était chassé par ébullition, et l'excès d'acide dosé par une solution titrée de soude en présence du méthylorange.

J'étudierai d'abord les dissolutions saturées de sulfure d'antimoine.

Pour cette étude on pouvait opérer de deux façons : Ou bien mettre en présence d'une quantité déterminée de sulfure de potassium un poids connu de sulfure d'antimoine et assez grand pour qu'il ne se dissolve pas complètement, et peser après l'expérience le sulfure d'antimoine restant ;

Ou bien prendre une quantité quelconque de sulfure alcalin, la mettre en présence d'un excès de sulfure d'antimoine et, après saturation, faire l'analyse du liquide.

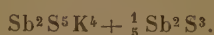
Le premier procédé paraît le plus simple, mais n'est pas toujours applicable, j'ai eu recours au second ; les procédés volumétriques dont je me servais rendaient, d'ailleurs, l'analyse facile : le dosage du soufre et de l'antimoine pouvant être opéré sur le même échantillon de liquide, il suffisait, pour en déduire sa composition, de déterminer le rapport du soufre à l'antimoine. Ce rapport était égal au rapport des volumes de liqueur d'iode utilisés pour le dosage de ces deux éléments.

A chaud les dissolutions de sulfure de potassium dissolvent de grandes quantités de sulfure d'antimoine, et cette dissolution se fait rapidement. Les résultats sont identiques, que l'on s'adresse au sulfure rouge précipité ou au sulfure noir.

Si la quantité de sulfure d'antimoine est assez grande pour qu'il y en ait un excès, le résidu ne tarde pas à se transformer, sous l'action de la chaleur, en une masse rouge constituée par des aiguilles cristallines du sulfure double $\text{Sb}^4\text{S}^7\text{K}^2 + 3\text{H}^2\text{O}$.

Cette transformation est d'autant plus rapide que la

d'où $\frac{S}{Sb} = \frac{1}{2,15}$, ce qui correspond sensiblement à la composition



L'excès de sulfure d'antimoine se précipite peu à peu à l'état de parasulfoantimonite $Sb^4S^7K^2 + 3H^2O$; un jour après le dosage précédent, on a trouvé :

Vol. d'iode correspondant à $H^2S...$	50,93
» Sb.....	20,35

$\frac{S}{Sb} = \frac{5}{2}$, la composition est donc $Sb^2S^5K^4$.

A partir de ce moment la précipitation s'arrête ou du moins ne se fait plus que très lentement si la liqueur est conservée en vase clos.

Ces expériences ont porté sur des dissolutions de sulfure de potassium dont la concentration variait depuis 0^{mol} , 14 par litre jusqu'à 3^{mol} , 5. Les résultats obtenus ont toujours été identiques aux précédents.

Si la dissolution, au lieu d'être faite à chaud, est opérée à froid, elle a lieu avec beaucoup plus de lenteur surtout lorsqu'on s'adresse au sulfure noir; avec le sulfure rouge précipité la saturation de la liqueur est atteinte au bout de deux jours; la composition du liquide correspond encore à $Sb^2S^5K^4$:

Vol. d'iode correspondant à $H^2S...$	11,25
» Sb.....	4,50

d'où

$$\frac{S}{Sb} = \frac{5}{2}.$$

Quant au sulfure d'antimoine qui reste non dissous; il s'est transformé en une masse rougeâtre semblable au précipité de parasulfoantimonite ($Sb^4S^7K^2 + 3H^2O$) obtenu par refroidissement de la solution saturée à chaud.

Avec le sulfure noir, cette transformation ne se produit plus à froid.

Il résulte des expériences qui précèdent que toute disso-

lution de sulfure de potassium saturée de sulfure d'antimoine et froide a une composition très voisine de celle qui correspond au pyrosulfoantimonite $\text{Sb}^2\text{S}^5\text{K}^1$. A chaud la proportion de sulfure d'antimoine qui entre en dissolution est un peu plus considérable; elle est toujours plus faible que celle qui correspondrait à la formation du métasulfoantimonite SbS^2K .

Orthosulfoantimonite. — La proportion de sulfure d'antimoine que peut dissoudre une solution de sulfure de potassium est supérieure à celle qui correspond à $\text{Sb}^2\text{S}^3 + 3\text{K}^2\text{S}$; on peut donc réaliser facilement des solutions ayant cette composition; leur évaporation donne naissance à l'orthosulfoantimonite cristallisé.

En évaporant à chaud, on obtient ce corps sous forme de petits cristaux blancs légèrement jaunâtres, très solubles dans l'eau, très déliquescents; essorés sur une plaque poreuse dans le vide sec, ils ont pour formule SbS^3K^3 .

L'évaporation dans le vide sec donne de gros cristaux d'apparence tétraédrique de couleur jaune faible, très déliquescents; ils correspondent à la même formule que les précédents, ils sont anhydres :

	Trouvé.			Calculé pour SbS^3K^3 .
	(1).	(2).	(3).	
Sb...	36,27	35,91	36,59	36,04
S....	27,79	28,13	»	28,82
K....	35,84	35,88	35,72	35,13

(1) et (2) se rapportent aux cristaux obtenus par l'évaporation à chaud, (3) aux cristaux obtenus par l'évaporation dans le vide.

Mais si au lieu d'effectuer l'évaporation à chaud, on dans le vide, on la laisse s'effectuer librement dans l'air sec (sous une cloche avec de l'acide sulfurique), on obtient de gros cristaux jaunes auxquels l'analyse assigne la for-

mule $\text{SbS}^4\text{K}^3 + 4,5\text{H}^2\text{O}^{(1)}$:

	Trouvé.	Calculé pour $\text{SbS}^4\text{K}^3 + 4,5\text{H}^2\text{O}$.
Sb.....	27,51	26,90
K.....	27,00	26,23
H ² O.....	17,38	18,16

Sous l'action de l'oxygène de l'air les solutions d'orthosulfoantimonite se sont transformées en *orthosulfoantimoniate*, par une réaction analogue à celle qui transforme les sulfures alcalins en polysulfures.

L'orthosulfoantimonite est très soluble dans l'eau; les acides étendus et même les acides faibles, tels que l'acide carbonique, précipitent de ses dissolutions du trisulfure d'antimoine, complètement soluble dans un excès d'acide chlorhydrique. Cette réaction est générale, elle s'applique à tous les sulfoantimonites et permet de les distinguer des sulfoantimoniates : ceux-ci donnent du pentasulfure d'antimoine qui se dissout dans l'acide chlorhydrique en laissant un résidu du soufre ⁽²⁾.

L'action de l'hydrogène sulfuré peut être rapprochée de celle des acides faibles : si l'on dirige un courant d'hydrogène sulfuré dans une solution d'orthosulfoantimonite, il se forme un abondant précipité rouge foncé; ce précipité, filtré à l'abri de l'air dans un courant d'hydrogène sulfuré, lavé, desséché sur une plaque poreuse, constitue une poudre rouge grenat dont la composition correspond sensiblement à la formule $\text{Sb}^4\text{S}^7\text{KH}$, sel acide du parasulfoantimonite $\text{Sb}^4\text{S}^7\text{K}^2$:

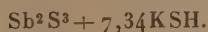
⁽¹⁾ RAMMELSBERG, *Ann. Pogg.*, t. LII, p. 204.

⁽²⁾ Cette propriété ne permet pas d'employer pour le dosage du soufre des sulfoantimoniates le procédé volumétrique que j'ai appliqué aux sulfoantimonites; j'avais alors recours à l'oxydation par le brome et le soufre était pesé à l'état de sulfate de baryte.

	Trouvé.	Calculé pour $\text{Sb}^4\text{S}^7\text{KH}$.
Sb.....	65,21	64,52
S.....	28,90	30,11
K.....	5,68	5,24

Le liquide dans lequel il a pris naissance contient encore du sulfure d'antimoine dissous; l'évaporation fournit un mélange de deux corps que je n'ai pu séparer. J'ai cherché à tourner la difficulté en étudiant l'action du sulfure d'antimoine sur le sulphydrate de sulfure de potassium : à chaud, la dissolution du sulfure d'antimoine est accompagnée d'un dégagement d'hydrogène sulfuré et donne des résultats comparables à ceux que fournit la dissolution dans le monosulfure.

A froid, il n'en est plus de même : la proportion de sulfure d'antimoine qui entre en dissolution est inférieure à celle qui correspond à la formation de l'orthosulfoantimonite : une dissolution de sulphydrate a été laissée en contact pendant vingt jours, dans un flacon fermé, avec un excès de sulfure d'antimoine; au bout de ce temps, la composition du liquide était représentée par



C'est ce qui résulte des expériences suivantes :

1° Sur une partie de la liqueur, j'ai dosé le soufre et l'antimoine, j'ai obtenu ainsi le rapport $\frac{\text{S}}{\text{Sb}} = \frac{5,17}{1}$.

2° Une autre partie de la liqueur a été évaporée à sec, et le résidu chauffé jusqu'à ce qu'il ne dégage plus d'hydrogène sulfuré; dans ces conditions, le sulphydrate a été transformé en monosulfure. Dans le résidu sec repris par l'eau, j'ai fait un second dosage de soufre et d'antimoine, qui m'a donné $\frac{\text{S}}{\text{Sb}} = \frac{3,33}{1}$.

Si l'on représente la constitution de la solution par $\text{Sb}^2\text{S}^3 + x\text{K}^2\text{S} + y\text{H}^2\text{S}$, on déduit des deux valeurs du rapport précédent :

$$x = 3,66,$$

$$y = 3,68,$$

ce qui conduit à $\text{Sb}^2\text{S}^3 + 7,34\text{KSH}$. Le sulfure d'antimoine n'est donc pas uni à du monosulfure de potassium, mais à du sulphydrate de sulfure, avec lequel il forme par conséquent un sel acide; mais l'expérience ne permet pas de déterminer sa constitution. L'existence de ce sel acide rend compte de l'action de l'hydrogène sulfuré sur l'orthosulfoantimonite : deux sels acides prennent naissance, l'un insoluble, l'autre soluble qui ne peut exister qu'en présence d'un excès de sulphydrate de sulfure.

Les solutions du sulfoantimonite normal de potassium donnent avec les sels métalliques des précipités colorés qui seront étudiés dans la deuxième Partie.

Pyrosulfoantimonite et métasulfoantimonite. — L'étude préliminaire de la dissolution du sulfure d'antimoine dans le sulfure de potassium laisse prévoir l'existence du pyrosulfoantimonite.

M. Ditte (¹) a pu réaliser sa préparation en évaporant dans le vide une dissolution concentrée de sulfure de potassium saturée de sulfure d'antimoine : il l'a ainsi obtenu sous la forme de beaux cristaux octaédriques jaunes de formule $\text{Sb}^2\text{S}^5\text{K}^4$; l'eau froide les dédouble et laisse un dépôt orangé.

M. Ditte a montré aussi que les dissolutions de pyrosulfoantimonite sont instables :

1° Un grand excès d'eau les décompose; elles prennent d'abord une teinte rouge et, au bout de peu de temps, elles se coagulent en une masse gélatineuse rouge;

(¹) *Comptes rendus*, t. LII, p. 168.

2° L'évaporation dans le vide d'une solution moyennement concentrée laisse déposer de petits cristaux rouges de formule $\text{Sb}^4\text{S}^7\text{K}^2 + 3\text{H}^2\text{O}$, en même temps la liqueur s'enrichit en sulfure de potassium.

Dans mes expériences, je n'ai pu éviter cette dernière décomposition : les dissolutions que j'ai préparées ont toujours donné par concentration dans le vide d'abord les cristaux rouges de parasulfoantimonite $\text{Sb}^4\text{S}^7\text{K}^2 + 3\text{H}^2\text{O}$, puis des cristaux tétraédriques de sulfoantimonite normal SbS^3K^3 ; la liqueur dans laquelle ils prenaient naissance avait d'ailleurs la même composition.

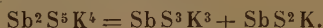
Souvent ce phénomène était compliqué par l'oxydation exercée par l'air; j'obtenais alors un mélange de sulfoantimonite et de sulfoantimoniate normaux. Dans certains cas, j'ai pu séparer les deux espèces de cristaux : le sulfoantimoniate formait des cristaux prismatiques correspondant à la formule $\text{SbS}^4\text{K}^3 + 4,5\text{H}^2\text{O}$.

	Trouvé.	Calculé pour $\text{SbS}^4\text{K}^3 + 4,5\text{H}^2\text{O}$.
Sb.....	27,33	26,90
S.....	29,83	28,70
K.....	26,57	26,23

J'ai essayé sans succès la concentration par le froid : la dissolution était congelée dans un mélange réfrigérant et je séparais rapidement par décantation le liquide non congelé. Après deux opérations successives, j'ai obtenu un liquide très sirupeux dont je n'ai pu faire cesser la sursaturation et qui laissait très rapidement déposer du parasulfoantimonite : $\text{Sb}^4\text{S}^7\text{K}^2 + 3\text{H}^2\text{O}$.

La concentration par la chaleur des solutions de pyrosulfoantimonite donne des résultats différents de ceux que fournit leur concentration à froid : il y a encore un dédoublement qui se produit, mais suivant une réaction très simple donnant naissance à de l'ortho et à du métasul-

foantimonite, d'après l'équation



Lorsque la concentration est suffisamment avancée ($4^{\text{mol}},09$ pour 1000^{gr} de dissolution), il se dépose de petits cristaux rouges à reflets noirs, puis, si l'on continue l'évaporation, de petits cristaux blancs de sulfoantimonite normal, et bientôt ces derniers seuls prennent naissance.

Les premiers, les cristaux noirs sont peu solubles, peu altérés par l'eau, ce qui rend facile leur séparation; ils constituent le métasulfoantimonite que M. Ditte avait déjà préparé par voie sèche :

	Trouvé.		Calculé pour $\text{SbS}^2\text{K}.$
Sb	54,44	»	53,81
S	28,57	28,52	28,69
K	17,47	17,95	17,49

Parasulfoantimonite : $\text{Sb}^4\text{S}^7\text{K}^2 + 3\text{H}^2\text{O}$. — On peut obtenir ce composé cristallisé ou amorphe :

On l'obtient cristallisé par l'évaporation dans le vide d'une solution moyennement concentrée de pyrosulfoantimonite, par l'action d'un excès de sulfure d'antimoine sur le sulfure de potassium dissous, et enfin par le refroidissement très lent d'une solution saturée à chaud de sulfure d'antimoine.

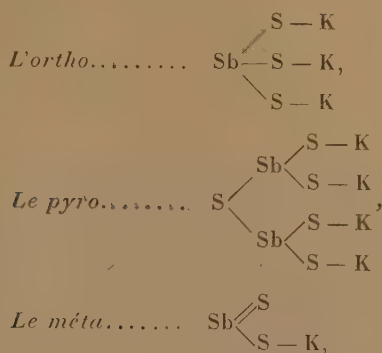
Il constitue de petits cristaux rouges.

On l'obtient amorphe par le refroidissement d'une solution saturée à chaud de sulfure d'antimoine ou la dilution d'une solution de pyrosulfoantimonite : c'est un précipité rouge qui noircit à la lumière; l'eau est sans action sur lui.

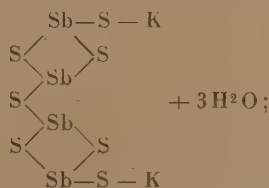
A ce composé correspond un sel acide $\text{Sb}^4\text{S}^7\text{KH}$ produit par l'action de l'hydrogène sulfuré sur les solutions d'orthosulfoantimonite; c'est un précipité rouge foncé.

L'action directe du sulfure d'antimoine sur les solutions de sulfure de potassium permet donc de préparer la série

complète des sulfoantimonites de potassium :



et deux composés encore plus condensés; l'un neutre $\text{Sb}^4\text{S}^7\text{K}^2 + 3\text{H}^2\text{O}$, le *parasulfoantimonite*, peut s'écrire :

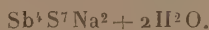


l'autre sel acide $\text{Sb}^4\text{S}^7\text{KH}$, correspondant au sel neutre précédent.

II. — SELS DE SODIUM.

Les dissolutions de sulfure de sodium se comportent vis-à-vis du sulfure d'antimoine comme les solutions de sulfure de potassium.

A chaud, la proportion de sulfure d'antimoine qui se dissout est légèrement supérieure à celle qui correspond à la formation du pyrosulfoantimonite; par refroidissement l'excès de sulfure d'antimoine se sépare sous la forme d'un précipité gélatineux marron dont la constitution correspond à



	Trouvé.		Calculé pour $\text{Sb}^4\text{S}^3\text{Na}^2 + 2\text{H}^2\text{O}$.
Sb.....	61,16	61,10	61,07
S.....	27,72	»	28,50
Na.....	»	5,69	5,85
H ² O.....	»	»	4,58

La composition de la liqueur refroidie est voisine de $\text{Sb}^2\text{S}^3\text{Na}^4$; sa couleur est d'un brun très foncé.

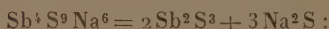
Orthosulfoantimonite. — D'après ce qui précède on peut réaliser une solution dont la composition soit représentée par $\text{Sb}^2\text{S}^3 + 3\text{Na}^2\text{S}$; l'évaporation à chaud d'une telle dissolution, faite sans précautions spéciales pour éviter le contact de l'air, donne lieu à un dépôt noir adhérent à la capsule où se fait l'évaporation; en même temps la teinte de la liqueur s'éclaircit, de brune qu'elle était elle devient jaune. Par refroidissement, on n'obtient le plus souvent que des cristaux tétraédriques faiblement colorés en jaune.

L'analyse de ces cristaux montre que l'on a affaire au sulfoantimoniate normal $\text{SbS}^4\text{Na}^3 + 9\text{H}^2\text{O}$ (sel de Schlippe) et non à un sulfoantimonite :

	Trouvé.		Calculé pour $\text{SbS}^4\text{Na}^3 + 9\text{H}^2\text{O}$.
Sb.....	25,05	25,70	25,00
S.....	27,86	»	26,65
Na.....	14,75	»	14,40
H ² O.....	33,60	»	33,95

Pour le dosage du soufre la substance était oxydée par le brome; le dosage de l'eau était effectué en chauffant la substance dans un courant d'hydrogène pur à une température voisine de 150°.

La substance noire détachée de la capsule forme après dessiccation une poudre d'un noir violacé dont la composition se rapproche de la formule



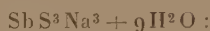
	Trouvé.		Calculé pour $\text{Sb}^3\text{S}^2\text{Na}^6$.
Sb	53,25	53,04	52,98
S	31,20	31,10	31,79
Na	»	»	15,23

Le sodium n'a pas été dosé; on a vérifié que la substance était anhydre.

L'évaporation dans le vide donne de meilleurs résultats : il y a encore formation d'un dépôt noir et de cristaux tétraédriques, mais à côté de ceux-ci se développent de longs cristaux prismatiques agissant fortement sur la lumière polarisée et dont les dimensions permettent un triage facile à la pince : c'est du sulfoantimonite normal.

On l'obtient parfaitement pur en effectuant la dissolution du sulfure d'antimoine et la concentration dans une atmosphère d'hydrogène. Je me sers d'un ballon parcouru par un courant rapide d'hydrogène; lorsque la concentration est assez avancée, je procède à la filtration, cette dernière opération se fait aussi dans un courant d'hydrogène au moyen d'un appareil facile à imaginer. Par refroidissement le liquide filtré se prend en une masse de petites aiguilles cristallines incolores, identiques à celles que fournit l'évaporation dans le vide.

Ces cristaux, débarrassés rapidement de l'eau-mère qui les imprègne et séchés sur une plaque poreuse dans un courant d'hydrogène sec, ont pour formule



	Trouvé.			Calculé pour $\text{SbS}^3\text{Na}^3 + 9\text{H}^2\text{O}$.
Sb	26,99	27,16	27,00	26,84
S	»	21,90	22,24	21,48
Na	15,97	»	»	15,44
H^2O	»	»	»	36,24

Les dissolutions de ce corps sont jaunes, elles se trans-

forment très facilement à l'air en sulfoantimoniate : si l'on dissout à chaud les cristaux dans une petite quantité d'eau, par refroidissement la dissolution cristallise, mais ne laisse déposer que des cristaux d'orthosulfoantimoniate. Il est donc nécessaire, pour sa préparation, d'éviter le contact de l'air.

Chauffé dans un courant d'hydrogène il ne se déshydrate complètement qu'à une température voisine de 150° , en laissant un résidu rouge d'orthosulfoantimonite anhydre :

	Trouvé.		Calculé pour SbS^3Na^3 .
Sb.....	42,16	41,98	42,10

Les acides donnent dans ses dissolutions un précipité de trisulfure d'antimoine.

L'action de l'hydrogène sulfuré est de tous points comparable à celle qu'il exerce sur le sulfoantimonite de potassium; il se forme un précipité rouge auquel l'analyse assigne la formule



	Trouvé.	Calculé pour $\text{Sb}^4\text{S}^7\text{NaH} + 2\text{H}^2\text{O}$.
Sb.....	62,69	62,82
S.....	»	29,32
Na.....	2,86	3,01
H^2O	5,35	4,71

Avec les sels métalliques les précipités qui prennent naissance sont semblables à ceux que fournit le sulfoantimonite normal de potassium.

Les propriétés du sulfoantimonite de sodium sont identiques à celles du sel correspondant de potassium; il s'en distingue cependant par la facilité avec laquelle il se transforme en sulfoantimoniate par l'action de l'air. Si le contact avec l'air est prolongé l'oxydation est plus avancée; il se dépose, en même temps que le sulfoantimoniate, de

petits cristaux blancs de pyroantimoniade acide de sodium. La proportion de ce corps est toujours très faible; on n'a pu en faire l'analyse, mais l'examen microscopique permet de l'identifier avec le sel de Fremy, dont la forme est, comme on sait, caractéristique.

J'ai essayé sans succès de repasser du sulfoantimoniade au sulfoantimonite normal; pour cela je chauffais le sulfoantimoniade, préalablement desséché, dans un tube en verre de Bohême vide d'air, à la température la plus élevée que puisse supporter le verre sans fondre; après une demi-heure de chauffe on apercevait bien sur les parties froides du tube un léger enduit de soufre, mais la composition du résidu avait été à peine modifiée :

		Calculé pour SbS ⁴ Na ³ .	Calculé pour SbS ³ Na ³ .
Trouvé.			
Sb.....	37,25	37,85	42,10

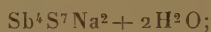
Le sulfoantimoniade de sodium est donc très stable et diffère en cela des sulfoantimoniades des métaux lourds (Ag, Pb) que Rammelsberg (1) a pu, sous l'action de la chaleur, transformer en sulfoantimonites.

Parasulfoantimonite : $\text{Sb}^4\text{S}^7\text{Na}^2 + 2\text{H}^2\text{O}$. — En évaporant dans le vide une dissolution concentrée de pyrosulfoantimonite je n'ai pu arriver à préparer du pyrosulfoantimonite cristallisé.

Une dissolution de sulfure de sodium saturée de sulfure d'antimoine et froide a une composition voisine de $\text{Sb}^2\text{S}^5\text{Na}^4$; l'évaporation dans le vide de telles dissolutions m'a toujours fourni des cristaux rouges analogues aux cristaux rouges de parasulfoantimonite de potassium $\text{Sb}^4\text{S}^7\text{K}^2 + 3\text{H}^2\text{O}$, que fournissent dans les mêmes conditions les solutions moyennement étendues de pyrosulfoantimonite de potassium.

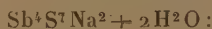
(1) *Ann. de Pogg.*, t. LII, p. 264.

L'analyse leur assigne la formule



	Trouvé.		Calculé pour $\text{Sb}^4\text{S}^7\text{Na}^2 + 2\text{H}^2\text{O}$.
Sb.....	61,50	61,79	61,07
S.....	28,58	»	28,50
Na.....	5,87	»	5,85
H ² O.....	3,98	»	4,58

L'eau en grand excès décompose les solutions de pyrosulfoantimonite, elles se coagulent en un précipité gélatineux rouge : c'est encore du parasulfoantimonite



	Trouvé.	
Sb.....	61,10	61,41
S.....	27,72	»
Na.....	5,69	»

Au parasulfoantimonite neutre $\text{Sb}^4\text{S}^7\text{Na}^2 + 2\text{H}^2\text{O}$ correspond un sel acide $\text{Sb}^4\text{S}^7\text{NaH} + 2\text{H}^2\text{O}$ qui a été obtenu par l'action de l'hydrogène sulfuré sur l'orthosulfoantimonite.

Métasulfoantimonite. — La concentration par la chaleur des solutions de pyrosulfoantimonite de sodium produit une réaction semblable à celle que subissent les solutions de pyrosulfoantimonite de potassium : il y a doublement en ortho et métasulfoantimonite SbS^2Na ; pour éviter la transformation de l'orthosulfoantimonite en sulfoantimoniante il faudra, ici encore, opérer dans l'hydrogène.

Le métasulfoantimonite obtenu par ce procédé n'est pas cristallisé : c'est une poudre noire insoluble, inaltérable par l'eau; sa formule est



	Trouvé.	Calculé pour SbS ² Na.
Sb.....	57,60	57,97
S.....	31,60	30,91
Na.....	11,35	11,11

Il est anhydre comme celui de potassium.

III. — SELS DE LITHIUM.

Les solutions de sulfure de lithium dont je me suis servi étaient préparées par l'action directe de l'hydrogène sulfuré sur une solution de lithine; après saturation, le sulphydrate était mélangé avec une quantité équivalente de la solution primitive de lithine; elles contenaient 2^{mol},41 de sulfure par litre.

Le sulfure d'antimoine s'y dissout à chaud avec facilité; comme avec le sulfure de potassium la proportion qui entre en dissolution est supérieure à celle qui correspond au pyrosulfoantimonite, mais inférieure à celle du métasulfoantimonite.

Orthosulfoantimonite. — Ceci permet de réaliser une dissolution équivalente à $\text{Sb}^2\text{S}^3 + 3\text{Li}^2\text{S}$: une telle dissolution donne par évaporation de petits cristaux blancs très déliquescents, très solubles dans l'eau.

La cristallisation ne se produit que difficilement, il faut pousser très loin la concentration et agiter le liquide.

Essorés sur une plaque poreuse dans le vide sec, les cristaux ne se déshydratent pas complètement; ils deviennent rougeâtres et ont pour formule



	Trouvé.	Calculé pour $\text{SbS}^3\text{Li}^3 + 3\text{H}^2\text{O}.$
Sb.....	40,55	41,24
S.....	31,94	32,99
Li.....	6,83	7,22
H ² O.....	»	18,55

Le lithium était pesé à l'état de sulfate : après séparation de l'antimoine, la dissolution, additionnée d'acide sulfurique, était évaporée à sec, et le résidu pesé après calcination.

Les réactions des dissolutions d'orthosulfoantimonite de lithium sont semblables à celles des sels de potassium et de sodium.

Parasulfoantimonite. — Les dissolutions saturées à chaud de sulfure d'antimoine laissent par refroidissement déposer un précipité gélatineux rouge foncé dont la constitution est analogue à celles des parasulfoantimonites de potassium et de sodium qui prennent naissance dans les mêmes conditions :



	Trouvé.	Calculé pour $\text{Sb}^4\text{S}^7\text{Li}^2 + 3\text{H}^2\text{O}.$
Sb	62,51	62,18
Li	1,38	1,82

mais tandis qu'avec le potassium et le sodium on pouvait, soit par un refroidissement très lent, soit par l'évaporation dans le vide, obtenir ce même corps à l'état cristallisé, je n'ai pu, par aucun de ces moyens, obtenir de résultat semblable. Les dissolutions saturées de sulfure d'antimoine, évaporées dans le vide, n'ont jamais donné qu'un précipité amorphe.

Je n'ai pu non plus obtenir le pyrosulfoantimonite cristallisé, ni le métasulfoantimonite par la décomposition des solutions du premier :

Une dissolution de pyrosulfoantimonite concentrée par la chaleur reste limpide sans éprouver de décomposition, et on peut l'évaporer à siccité sans voir apparaître de traces de cristallisation. Le résidu obtenu est d'ailleurs complètement soluble dans l'eau,

J'ai essayé de faire réagir le sulfure d'antimoine sur le sulfure de lithium en tube scellé à la température de 180°.

Ces expériences ont été faites en même temps sur trois tubes contenant des dissolutions de sulfure de potassium, de sodium, de lithium et du sulfure d'antimoine dans les proportions de $\text{Sb}^2\text{S}^3 + \text{M}^2\text{S}$. La durée de chauffe a été de plusieurs heures.

Avec le sulfure de potassium j'ai obtenu du métasulfoantimonite cristallisé, identique à celui que produit la décomposition du pyrosulfoantimonite, mais la transformation du sulfure d'antimoine n'avait pas été totale. Dans les deux autres tubes il y avait manifestement formation d'un composé non cristallisé différent de l'excès de sulfure d'antimoine (je m'étais servi de sulfure cristallisé), mais qui n'a pu en être séparé. C'était probablement du métasulfoantimonite, car on sait qu'il doit nécessairement se produire dans ces conditions avec le sulfure de sodium.

IV. — SELS D'AMMONIUM.

L'action directe du sulfure d'ammonium sur le sulfure d'antimoine m'a permis de préparer trois sulfoantimonites : l'ortho $\text{SbS}^3(\text{AzH}^4)^3$, le méta SbS^2AzH^4 et le para $\text{Sb}^4\text{S}^7(\text{AzH}^4)^2$, analogues aux composés de potassium, sodium, lithium qui ont été décrits.

Avec les autres sulfures alcalins, la proportion d'antimoine qui entre en dissolution à froid est toujours voisine de celle qui correspondrait à la formation du pyrosulfoantimonite; avec le sulfure d'ammonium, elle est beaucoup plus faible et inférieure à celle qui correspond à l'orthosulfoantimonite.

C'est ce qui résulte des expériences suivantes :

Sur un poids connu de sulfure d'antimoine noir, placé dans un flacon bouché à l'émeri, je fais agir à la température ordinaire une dissolution concentrée de sulfure d'ammonium (elle contenait $5^{\text{mol}},12$ de sulfure par litre). Les proportions des deux corps étaient entre elles comme Sb^2S^3 et $3(\text{AzH}^4)^2\text{S}$. Une partie du sulfure d'antimoine

se dissout, le reste change de couleur, se transforme peu à peu en petites aiguilles cristallines jaunes, très brillantes, et forme bientôt une masse compacte lorsque la dissolution de sulfure d'ammonium est très concentrée comme celle dont je me servais.

Les cristaux jaunes ainsi obtenus sont très instables; il suffit de plonger quelques minutes le flacon où ils ont pris naissance dans l'eau chaude pour les voir se transformer immédiatement en aiguilles cristallines rouges; on ne peut les séparer de leur eau-mère sans qu'ils s'altèrent; dès qu'on essaye de les essorer ou de les dessécher, ils perdent du sulfure d'ammonium et deviennent rouges; un grand excès d'eau produit le même effet.

Il résulte de ce qui précède que, si au lieu de faire agir sur le sulfure d'antimoine une dissolution concentrée de sulfure d'ammonium, on emploie une dissolution suffisamment étendue, ou bien si, au lieu d'opérer à froid, on opère à chaud, ce sont les cristaux rouges qui se formeront. L'expérience vérifie ces conclusions.

Métasulfoantimonite.— Les cristaux jaunes constituent le métasulfoantimonite; ne pouvant les séparer à l'état pur et sec pour en faire l'analyse j'ai eu recours à deux procédés :

1° Dans un flacon bouché à l'émeri 5^{gr}, 7344 de sulfure d'antimoine ont été mis en présence de 20^{cc} d'une solution de sulfure d'ammonium contenant 2^{mol}, 56 par litre. J'avais eu soin de mettre dans le flacon de grosses billes de verre qui permettaient de diviser la masse par l'agitation, afin de rendre plus facile la transformation du sulfure d'antimoine. Les deux corps ont été laissés pendant un jour en contact; au bout de ce temps la transformation était complète : les cristaux ont été alors séparés de leur eau-mère par filtration en s'aidant de la trompe, et lavés avec de l'eau jusqu'à ce qu'ils commencent à se décomposer. Dans le liquide filtré je dose l'antimoine et l'ammoniaque; connaissant la quantité de chacun des

corps mis en expérience, je déduis de ces dosages la composition des cristaux. Il est nécessaire, dans cette opération, d'éviter les pertes d'ammoniaque provenant de la volatilité du sulfure; pour cela entre la trompe et l'appareil à filtration était disposé un barboteur contenant un volume connu d'acide sulfurique titré.

Le liquide filtré était étendu à 200^{cc}, j'en prenais 50^{cc} pour le dosage de l'antimoine; le dosage de l'ammoniaque était effectué par un titrage alcalimétrique sur 10^{cc}, et je tenais compte de l'ammoniaque fixée par l'acide du barboteur.

Voici les résultats que j'ai obtenus :

	Sb^2S^3 .	$(\text{AzH}^4)^2\text{S}$.
	mol	mol
Corps mis en présence.....	0,0171	0,0512
Le liquide filtré contenait.....	0,00077	0,0360
Le précipité contenait la différence...	0,0163	0,0152

Ces deux nombres sont suffisamment voisins pour qu'on puisse considérer les cristaux comme formés par l'union d'une molécule de sulfure d'antimoine avec une molécule de sulfure d'ammonium; ils ont donc pour formule : $\text{Sb}^2\text{S}^4(\text{AzH}^4)^2$ ou SbS^2AzH^4 .

Remarquons, en passant, que la quantité de sulfure d'antimoine qui a été dissoute est très faible relativement à ce qui reste.

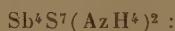
2° La deuxième méthode est plus exacte : on prépare une nouvelle quantité de ce corps, on l'essore et on le lave rapidement jusqu'à commencement de décomposition; une quantité quelconque est introduite dans une nacelle tarée que l'on chauffe dans un courant lent de gaz carbonique; sous l'action de la chaleur la substance perd du sulfure d'ammonium que l'on absorbe dans un tube de Will contenant un volume connu d'une solution titrée d'acide sulfurique. Le résidu qui reste dans la capsule est du sulfure d'antimoine pur que l'on pèse. Le titrage de l'acide sulfurique donne l'ammonium.

J'ai obtenu :

$$\begin{aligned} \text{Sb}^2\text{S}^3 &= 0^{\text{gr}}, 911 &= 0^{\text{mol}}, 00271 \\ \text{AzH}^3 &= 0^{\text{mol}}, 00527, &(\text{AzH}^4)^2\text{S} = 0^{\text{mol}}, 00263 \end{aligned}$$

Ces résultats concordent suffisamment avec la formule SbS^2AzH^4 .

Parasulfoantimonite. — Les cristaux rouges résultant de la transformation des cristaux précédents sont beaucoup plus stables, l'eau est sans action sur eux. Ils constituent, comme le fait prévoir leur mode de formation, un sulfoantimonite plus condensé, c'est un parasulfoantimonite de formule



	Trouvé.		Calculé pour $\text{Sb}^4\text{S}^7(\text{AzH}^4)^2$.
Sb.....	64,87	65,20	64,86
S.....	»	28,75	30,27
AzH ⁴	4,21	4,12	4,86

J'ai indiqué plus haut que les dissolutions étendues de sulfure d'ammonium donnaient seulement naissance à ce dernier composé. J'ai déterminé la concentration qui limite cette réaction à la température ordinaire.

Pour cela une quantité assez grande du premier composé a été traitée par une quantité d'eau assez faible pour que la transformation ne soit pas complète. Dans le liquide j'ai dosé le sulfure d'ammonium, il contenait par litre $0^{\text{mol}}, 14$ de $(\text{AzH}^4)^2\text{S}$; la température était de $16^{\circ}, 5$. Il en résulte que toute dissolution dont la concentration est supérieure : $0^{\text{mol}}, 14$ par litre donnera à la température ordinaire du métasulfoantimonite; toute dissolution de concentration plus faible donnera seulement du parasulfoantimonite.

Orthosulfoantimonite. — Je l'ai isolé en traitant par l'alcool les eaux-mères de la préparation du métasulfoantimonite; il précipite sous forme d'une poudre cristalline blanche très altérable. Pour en faire l'analyse, j'en ai dissous une certaine quantité dans l'eau, et dans le liquide j'ai dosé sur des volumes égaux l'antimoine et l'ammo-

nium; deux analyses ont donné pour valeur du rapport $\frac{\text{AzH}^+}{\text{Sb}}$ les nombres :

$$\begin{array}{r} 3,10 \\ 3,09 \end{array}$$

la formule $\text{SbS}^3(\text{AzH}^+)^3$ exigerait 3.

Les dissolutions de ce corps ont des propriétés semblables à celles des orthosulfoantimonites : l'acide chlorhydrique en précipite du trisulfure d'antimoine. On a donc bien affaire à l'orthosulfoantimonite $\text{SbS}^3(\text{AzH}^+)^3$.

Ce corps se distingue des sulfoantimonites normaux précédents par sa plus grande instabilité; ses dissolutions aqueuses se décomposent rapidement, même en vase clos; elles laissent déposer du sulfure d'antimoine; elles ne deviennent stables que lorsqu'on les additionne d'un excès de sulfure d'ammonium.

Il résulte de ce qui précède que les métaux alcalins peuvent fournir plusieurs sulfoantimonites : parmi eux, il en est un qui se forme avec la plus grande facilité, c'est le *parasulfoantimonite* $\text{Sb}^4\text{S}^7\text{M}^2$.

Les *orthosulfoantimonites* SbS^3M^3 se forment encore assez facilement pourvu qu'on évite l'action de l'air. Il n'en est plus de même des *pyrosulfoantimonites* $\text{Sb}^2\text{S}^5\text{M}^4$; on n'en connaît qu'un seul, celui de potassium; les dissolutions qui ont cette composition se transforment soit en ortho et parasulfoantimonite, si l'on opère à froid (K, Na, Li), soit en ortho et métasulfoantimonite SbS^2M , si l'on opère à chaud (K, Na).

L'ammonium se comporte d'une manière un peu différente; on ne peut réaliser une dissolution ayant la composition du pyrosulfoantimonite; les solutions d'orthosulfoantimonite sont elles-mêmes instables, et c'est le métasulfoantimonite SbS^2AzH^+ qui, par perte de sulfure d'ammonium, se transforme en parasulfoantimonite $\text{Sb}^4\text{S}^7(\text{AzH}^+)^2$, le seul stable.

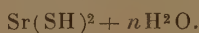
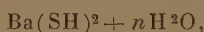
CHAPITRE III.

MÉTAUX ALCALINO-TERREUX.

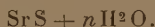
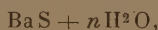
J'ai préparé les sulfoantimonites alcalino-terreux, comme les sulfoantimonites alcalins, par l'action directe du sulfure d'antimoine sur les sulfures métalliques dissous.

La préparation des sulfures alcalino-terreux purs est toujours une opération délicate : aussi ai-je utilisé des solutions préparées directement.

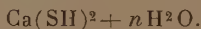
Les solutions de baryte ou de strontiane saturées d'hydrogène sulfuré ont une composition représentée par



Par l'addition d'une quantité équivalente de baryte ou de strontiane, elles fournissent des solutions de sulfure neutre



L'action de l'hydrogène sulfuré sur la chaux pure en suspension dans l'eau donne une dissolution semblable aux premières, mais l'addition de chaux à cette dissolution donne naissance à un précipité de sulfure, et la composition du liquide ne change pas. Dans ce cas, je me suis uniquement servi de la solution de sulfhydrate :

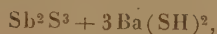


I. — SELS DE BARYUM.

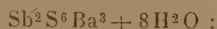
I. Action du sulfure d'antimoine sur les solutions de sulfhydrate $\text{Ba}(\text{SH})^2 + n\text{H}^2\text{O}$. — Les solutions de sulfhydrate de sulfure de baryum ne dissolvent que très peu de sulfure d'antimoine, même si l'on opère à chaud.

Le sulfure d'antimoine, traité par une proportion de

sulfhydrate supérieure à celle qui correspond à



se transformé en une masse d'abord verte, puis jaune. Cette transformation est accompagnée d'un dégagement d'hydrogène sulfuré; si l'on opère à chaud, elle se fait rapidement, et la masse jaune ainsi obtenue a une apparence cristalline; sa composition se rapproche de celle de l'orthosulfoantimonite



	Trouvé.	Calculé pour $\text{Sb}^2\text{S}^6\text{Ba}^3 + 8 \text{H}^2\text{O}$.
Sb.....	23,10	24,31
S.....	17,68	19,45
Ba.....	43,52	41,64

Ce même corps existe d'ailleurs à l'état de dissolution dans le liquide surnageant; il se dépose par refroidissement, si la liqueur est suffisamment concentrée, sous forme de petites écailles cristallines blanches très brillantes, qui deviennent jaune d'or par dessiccation dans l'air sec. Dans cet état, ce corps a la même composition que le premier :

	Trouvé.		Calculé pour $\text{Sb}^2\text{S}^6\text{Ba}^3 + 8 \text{H}^2\text{O}$.
Sb.....	24,57	24,25	24,31
S.....	19,27	»	19,45
Ba.....	41,28	»	41,64

La réaction qui lui donne naissance se traduit par l'équation

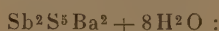


Si, au lieu d'opérer à chaud, on laisse la réaction se produire à froid, la transformation ne s'opère que lentement, comme l'indique le dégagement d'hydrogène sulfuré; après quinze jours de contact, elle n'était pas encore

complète, mais le liquide contenait cependant de l'orthosulfoantimonite dissous qui en a été séparé par concentration et refroidissement.

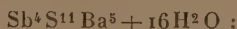
II. *Action du sulfure d'antimoine sur le sulfure neutre*
 $\text{BaS} + n\text{H}^2\text{O}$. — Avec le sulfure neutre, et à chaud, on obtient des résultats identiques à ceux que donne le sulfhydrate dans les mêmes conditions.

A froid, il n'en est plus de même : le sulfure d'antimoine, au contact d'une solution de sulfure de baryum dans les proportions de $\text{Sb}^2\text{S}^3 + 3\text{BaS}$, se transforme très rapidement en une masse cristalline d'un gris verdâtre. Essorés, lavés rapidement à la trompe et séchés sur une plaque poreuse dans l'air sec, ces cristaux deviennent jaunes; ils constituent le pyrosulfoantimonite de formule



	Trouvé.		Calculé pour $\text{Sb}^2\text{S}^5\text{Ba}^2 + 8\text{H}^2\text{O}$.
Sb....	29,83	29,50	29,35
S.....	20,25	»	19,55
Ba.....	34,64	34,67	33,55

Si la proportion de sulfure de baryum est plus considérable, la masse cristalline est constituée par un mélange de pyrosulfoantimonite et d'orthosulfoantimonite. Dans une de mes expériences les résultats analytiques concordent avec la formule



	Trouvé.		Calculé pour $\text{Sb}^4\text{S}^{11}\text{Ba}^5 + 16\text{H}^2\text{O}$.
Sb.....	26,48	26,39	26,59
S.....	19,75	»	19,50
Ba.....	38,03	37,41	37,95

A-t-on un composé défini, ou bien un simple mélange molécule à molécule des deux composés $\text{Sb}^2\text{S}^5\text{Ba}^2 + 8\text{H}^2\text{O}$

et $\text{Sb}^2\text{S}^5\text{Ba}^2 + 8\text{H}^2\text{O}$? L'existence du composé



que nous trouverons plus loin, permet d'adopter la première hypothèse.

Dans tous les cas, le liquide surnageant le précipité cristallin contient, en dissolution dans l'excès de sulfure de baryum, de l'orthosulfoantimonite.

III. *Propriétés des sulfoantimonites de baryum.* — Des deux corps obtenus plus haut, le premier, l'orthosulfoantimonite, est un peu soluble dans les solutions de sulfure de baryum; le second, le pyrosulfoantimonite, y est à peu près insoluble.

L'eau les décompose : elle leur enlève d'abord du sulfure de baryum et acquiert ainsi la propriété de dissoudre du sulfure d'antimoine; mais la proportion de sulfure de baryum enlevée est toujours plus considérable que celle du sulfure d'antimoine dissous. De sorte que l'action de l'eau a finalement pour effet de donner naissance à des composés plus riches en sulfure d'antimoine.

Si la proportion d'eau n'est pas trop considérable, ils se transforment en une masse jaune verdâtre, qui devient marron par dessiccation et qui correspond à la formule



	Trouvé.		Calculé pour $\text{Sb}^4\text{S}^9\text{Ba}^3 + 10\text{H}^2\text{O}$.
Sb	35,02	35,07	35,32
S	21,56	»	21,19
Ba	30,31	»	30,24

Ce dernier corps, maintenu longtemps à l'ébullition avec un grand excès d'eau, finit par se transformer complètement en métasulfoantimonite $\text{Sb}^2\text{S}^4\text{Ba} + 4,5\text{H}^2\text{O}$; c'est un corps amorphe, marron, qui a donné à l'analyse :

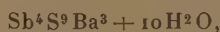
P. 3

	Trouvé.		Calculé pour $\text{Sb}^2\text{S}^4\text{Ba} + 4,5\text{H}^2\text{O}.$
Sb	41,06	40,78	40,95
S	21,91	»	21,84
Ba	23,04	»	23,38

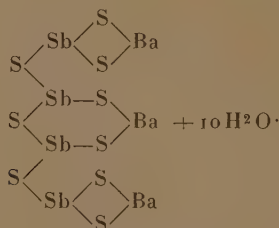
Ce dernier composé complète ainsi la série normale des sulfoantimonites de baryum :

<i>L'ortho</i>	$[\text{SbS}^2]^2\text{Ba}^3 + 8\text{H}^2\text{O}$
<i>Le pyro</i>	$\text{Sb}^2\text{S}^5\text{Ba}^2 + 8\text{H}^2\text{O}$
<i>Le méta</i>	$[\text{SbS}^2]^2\text{Ba} + 4,5\text{H}^2\text{O}$

A ces corps s'en rattache un quatrième



intermédiaire entre le *pyro* et le *méta* et dont la formule peut s'écrire



Le sulfure de sodium avait déjà donné un composé de ce genre $\text{Sb}^4\text{S}^9\text{Na}^6$.

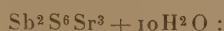
II. — SELS DE STRONTIUM.

L'action directe du sulfure d'antimoine sur les solutions de sulphydrate ou de sulfure de strontium ne m'a permis de préparer que deux sulfoantimonites :

<i>L'ortho</i>	$\text{Sb}^2\text{S}^6\text{Sr}^3 + 10\text{H}^2\text{O}$
<i>Le pyro</i>	$\text{Sb}^2\text{S}^5\text{Sr}^2 + 15\text{H}^2\text{O}$

Le premier s'obtient en dissolvant le sulfure d'anti-

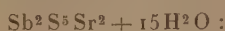
moine dans une proportion de sulfhydrate supérieure à celle qui correspond à $\text{Sb}^2\text{S}^3 + 3\text{Sr}(\text{SH})^2$; cette dissolution se fait facilement, surtout à chaud; elle est accompagnée d'un dégagement d'hydrogène sulfuré et donne un liquide brun, qui, par refroidissement, laisse déposer des écailles cristallines blanches d'orthosulfoantimonite



	Trouvé.	Calculé pour $\text{Sb}^2\text{S}^6\text{Sr}^3 + 10\text{H}^2\text{O}$.
Sb	27,36	27,46
S	21,42	21,97
Sr	31,22	29,98

L'eau-mère où ont pris naissance ces cristaux, évaporée dans le vide, fournit des cristaux translucides bruns, paraissant tricliniques, qui constituent le pyrosulfoantimonite.

Ce dernier s'obtient seul si l'on fait agir le sulfure d'antimoine sur les solutions de sulfure neutre; par refroidissement, il se dépose des cristaux jaunâtres de pyrosulfoantimonite et des cristaux blancs de sulfure de strontium hydraté. Le triage est effectué à la pince, les premiers sont redissous et purifiés par une nouvelle cristallisation. Ils constituent le pyrosulfoantimonite



	Trouvé		Calculé pour $\text{Sb}^2\text{S}^5\text{Sr}^2 + 15\text{H}^2\text{O}$.
	(I).	(II).	
Sb	28,08	28,55	28,43
S	18,57	19,80	18,95
Sr	20,45	20,72	20,61

L'analyse (I) a porté sur les cristaux obtenus avec le

sulfhydrate; l'analyse (II) sur ceux provenant du sulfure.

La préparation de ces corps montre qu'ils sont plus solubles que les sels correspondants de baryum, dont le pyro est insoluble et l'ortho un peu soluble dans les solutions de sulfure de baryum. L'eau ne les décompose que faiblement, en donnant un résidu rougeâtre qui se dissout ensuite.

Le pyrosulfoantimonite forme de petits cristaux durs, inaltérables à l'air; mais ses dissolutions se transforment assez facilement à l'air en pyrosulfoantimoniate; ce sont de petites aiguilles cristallines, blanches, de formule



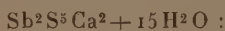
		Calculé pour $\text{Sb}^2\text{S}^7\text{Sr}^2 + 11\text{H}^2\text{O}$.
	Trouvé.	
Sb.....	28,53.	28,71
S.....	24,96	26,79
Sr.....	20,44	20,81

On évite cette transformation, ainsi que la carbonatation des sulfures, en opérant la dissolution dans un courant d'hydrogène.

III. — SELS DE CALCIUM.

Les solutions de sulfhydrate de sulfure de calcium dissolvent facilement le sulfure d'antimoine surtout si l'on opère à chaud.

Les dissolutions saturées de sulfure d'antimoine sont brunes; par évaporation dans le vide, elles laissent déposer de beaux cristaux transparents, légèrement jaunes, paraissant tricliniques et dont les dimensions atteignent parfois plus d'un centimètre. A l'état sec, ces cristaux noircissent à la lumière, ils ont pour composition



	Trouvé.		Calculé pour $\text{Sb}^2\text{S}^5\text{Ca}^2 + 15\text{H}^2\text{O}.$
Sb	32,30	32,87	32,00
S	21,82	»	21,33
Ca	10,59	»	10,66

Ils constituent donc un pyrosulfoantimonite analogue au pyrosulfoantimonite de strontium $\text{Sb}^2\text{S}^5\text{Sr}^2 + 15\text{H}^2\text{O}$. Comme lui ce corps est soluble dans l'eau sans décomposition.

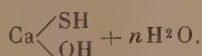
L'analogie entre les composés du strontium et du calcium ne se poursuit pas plus loin; tandis qu'avec le sulfhydrate de strontium on pouvait facilement préparer l'orthosulfoantimonite, il n'en est plus de même ici.

Les solutions de sulfure d'antimoine, même additionnées d'un excès de sulfhydrate de calcium, ne m'ont jamais donné d'orthosulfoantimonite. Concentrées par la chaleur, elles dégagent de l'hydrogène sulfuré et, lorsque la concentration est suffisante, il s'y dépose de petites aiguilles cristallines rouges, dont la composition correspond à

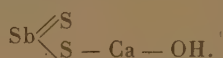


	Trouvé.		Calculé pour $\text{SbS}^2\text{CaOH}.$
Sb	48,80	48,98	49,79
S	27,00	26,57	26,55
Ca	16,65	»	16,5

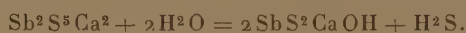
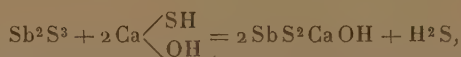
Ce même corps s'obtient aussi en prenant comme point de départ une solution d'hydroxysulfure de calcium : on sait que les solutions de sulfhydrate de sulfure de calcium perdent de l'hydrogène sulfuré sous l'action de la chaleur et se transforment en solutions d'hydroxysulfure de calcium



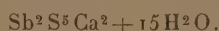
Les cristaux rouges sont insolubles dans l'eau. L'acide chlorhydrique concentré les dissout sans laisser de résidu; l'antimoine y est donc trivalent. Soumis à l'action de la chaleur dans un courant d'hydrogène pur, ils ne commencent à perdre de l'eau qu'à une température voisine du rouge et il y a en même temps dégagement d'hydrogène sulfuré. En se basant sur ces propriétés et sur le mode de préparation on est conduit à attribuer à ces cristaux la formule



Leur mode de formation peut être exprimé par les équations



Les eaux-mères de leur préparation fournissent par évaporation dans le vide du pyrosulfoantimonite



Les sulfoantimonites alcalino-terreux ne présentent entre eux que de faibles analogies : on en trouve dans les orthosulfoantimonites de baryum et de strontium; le calcium n'a pas de composé correspondant.

L'analogie est plus étroite entre les pyrosulfoantimonites de strontium et de calcium; ce dernier est cependant caractérisé par une réaction spéciale qui donne naissance au composé SbS^2CaOH ; quant au pyrosulfoantimonite de baryum il diffère des deux précédents par son insolubilité.

Je n'ai pu préparer que le métrasulfoantimonite de baryum, et le composé SbS^2CaOH , qui peut être considéré comme un métrasulfoantimonite basique.

DEUXIÈME PARTIE.

SULFOANTIMONITES MÉTALLIQUES OBTENUS
PAR VOIE HUMIDE.

Les solutions des sulfoantimonites alcalins donnent avec les sels métalliques des précipités colorés.

Il peut se présenter deux cas : 1° le mélange des deux solutions donne lieu à un simple phénomène de double décomposition ; 2° la solution métallique subit un phénomène de réduction accompagné ou non d'une double décomposition.

J'ai exclu de cette étude les sels métalliques dont les solutions acides (sels de bismuth, par exemple) détruisent les sulfoantimonites dissous.

La séparation de ces précipités est assez délicate ; généralement ils sont formés dans une solution de sulfoantimonite dont il faut les débarrasser ; certains sont décomposés par l'eau : après un essorage et un lavage rapide à la trompe, je les comprimais entre du buvard et achevais la dessiccation dans une atmosphère d'hydrogène pour éviter l'oxydation.

CHAPITRE I.

MÉTHODES ANALYTIQUES.

I. DOSAGE DU SOUFRE. — Lorsque le sulfoantimonite est complètement soluble dans l'acide chlorhydrique concentré je me sers du même procédé volumétrique que pour le dosage du soufre dans les sulfoantimonites alcalins.

Dans le cas contraire la substance est oxydée par l'eau régale et le soufre pesé à l'état de sulfate de baryte.

II. DOSAGE DU MÉTAL. — Je me suis servi de deux procédés généraux :

1° *Par voie sèche.* — La substance est attaquée par le chlore sec. C'est la méthode classique de Berzélius, qui est surtout avantageuse lorsque le métal peut être pesé à l'état de chlorure.

Dans mes expériences, la substance est pesée dans une nacelle de porcelaine que j'introduis dans un tube de verre large communiquant d'une part avec un appareil à chlore sec, d'autre part avec un barboteur contenant une dissolution d'acide tartrique. On fait passer dans l'appareil un courant lent et régulier de chlore; lorsque l'air est complètement chassé on chauffe doucement le tube, le chlorure d'antimoine volatil est absorbé par la solution d'acide tartrique. La séparation est complète lorsqu'il ne se dégage plus de vapeurs de chlorure d'antimoine. La pesée de la nacelle donne le poids du chlorure métallique.

La solution tartrique précipitée (après expulsion du chlore) par l'hydrogène sulfuré peut être utilisée pour le dosage de l'antimoine.

2° *Par voie humide.* — La substance est dissoute dans l'acide chlorhydrique ou azotique, on sépare l'antimoine du métal par l'action de l'hydrogène sulfuré seul, ou combinée avec celle du sulfure d'ammonium ou de sodium.

Le métal est alors dosé par les procédés habituels.

III. DOSAGE DE L'ANTIMOINE. — Le sulfure d'antimoine obtenu par l'un ou l'autre de ces procédés contient en général un excès de soufre qui rend difficile sa dissolution complète dans l'acide chlorhydrique et par suite son dosage volumétrique. Dans ce cas, le sulfure d'antimoine est oxydé par l'acide azotique et l'antimoine pesé à l'état de peroxyde.

CHAPITRE II.

I. — SULFOANTIMONITES D'ARGENT.

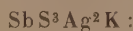
J'ai étudié l'action de l'azotate d'argent sur les sulfoantimonites de potassium dissous : ortho et pyro. Des réactions analogues se produisent avec les autres sulfoantimonites alcalins.

I. *Action de l'azotate d'argent sur les solutions d'orthosulfoantimonite de potassium.* — Les résultats obtenus dépendent de la concentration et aussi de la température.

L'addition d'azotate d'argent à une solution étendue d'orthosulfoantimonite de potassium (une molécule de SbS^3K^3 dans 10^{lit}) donne lieu à un abondant précipité noir, amorphe, qui ne change pas de couleur avec le temps. C'est du *sulfoantimonite triargentique*

	SbS ³ Ag ³ :		Calculé pour SbS ³ Ag ³ .
	Trouvé.		
Sb.....	22,12	22,58	22,22
S.....	18,46	»	17,77
Ag.....	59,17	59,24	60,00

Avec les dissolutions concentrées de sulfoantimonite, les phénomènes sont différents; l'addition d'une petite quantité d'azotate d'argent fournit un précipité noir qui se transforme rapidement en un précipité jaune et cristallin. Ce précipité, lavé rapidement, essoré et séché dans un courant d'hydrogène, a donné des résultats analytiques correspondant à un *sulfoantimonite double d'argent et de potassium*



	Trouvé.		Calculé pour $\text{SbS}^3\text{Ag}^2\text{K}$.
Sb.....	25,30	26,03	25,48
S.....	19,31	19,41	20,38
Ag.....	45,35	45,37	45,86
K.....	»	7,98	8,28

Le sulfoantimonite triargentique noir, qui avait pris naissance tout d'abord, a été transformé par l'excès de sulfoantimonite de potassium en sel double jaune.

Mais cette transformation ne pourra s'effectuer que si la dissolution contient une proportion suffisante de sel alcalin.

En effet, elle ne se produit pas avec les dissolutions étendues; avec les dissolutions concentrées, si l'on continue à ajouter du nitrate d'argent il arrive un moment où le précipité noir ne devient plus jaune; à ce moment, la proportion de sulfoantimonite qui reste dans la liqueur est insuffisante pour opérer la transformation.

J'ai déterminé la valeur de la concentration qui limite la réaction par les expériences suivantes : à une dissolution contenant une proportion connue de sulfoantimonite j'ajoute goutte à goutte une solution titrée d'azotate d'argent, chaque goutte produit un précipité noir qui devient très rapidement jaune; je continue l'addition d'azotate jusqu'à ce que le précipité formé par la dernière goutte reste noir : connaissant la quantité de sulfoantimonite contenue dans le liquide mis en expérience, et la quantité d'azotate d'argent ajouté, on déduit la proportion de sulfoantimonite restant et par suite la valeur de la limite.

Dans une première expérience, je suis parti d'une solution contenant $0^{\text{mol}},6$ par litre; la valeur trouvée pour la limite a été de $0^{\text{mol}},305$. Dans une seconde expérience j'ai réalisé une solution contenant $0^{\text{mol}},300$; l'addition d'azotate d'argent y produisait encore un précipité qui

devenait jaune; la valeur de la limite trouvée dans cette dernière expérience a été de $0^{\text{mol}}, 290$.

J'ai vérifié que les solutions de concentration inférieure ne donnaient plus qu'un précipité noir.

Ces expériences étaient faites à la température ordinaire.

Il en résulte que toute dissolution contenant une proportion de sulfoantimonite SbS^3K^3 inférieure à $0^{\text{mol}}, 29$ par litre donnera seulement du sulfoantimonite triargentique; toute dissolution contenant plus de $0^{\text{mol}}, 29$ par litre donnera d'abord ce même composé, mais ce dernier se transformera rapidement en sel double jaune $\text{SbS}^3\text{Ag}^2\text{K}$.

Ce sel double peut aussi se former par l'action du sulfoantimonite de potassium sur le sulfure d'argent. Les sulfures alcalins le décomposent facilement et laissent comme résidu du sulfure d'argent; l'eau le décompose aussi, elle lui enlève du sulfoantimonite de potassium et le résidu est constitué par du sulfoantimonite triargentique, d'après l'équation



Cette décomposition se produit lentement à froid, rapidement à chaud: Le sulfoantimonite triargentique SbS^3Ag^3 ainsi obtenu est rougeâtre, mis en suspension dans l'eau il y produit des chatolements dus à son état cristallin. A l'analyse il a donné les résultats suivants :

	Trouvé.	Calculé pour SbS^3Ag^3 .
Sb.....	22,73	22,22
S.....	17,74	17,77
Ag.....	59,94	60,00

L'action de l'azotate d'argent sur le sulfoantimonite normal donne donc, à la température ordinaire, selon les conditions de l'opération, deux composés bien définis: le sel

double $\text{SbS}^3\text{Ag}^2\text{K}$ et le sel triargentique SbS^3Ag^3 qui peut se présenter soit à l'état amorphe noir, soit à l'état cristallisé rouge.

Si, au lieu d'opérer à froid, on effectue la précipitation à chaud, le précipité sera généralement rouge et sera constitué par un mélange du sel double et du sulfoantimonite triargentique provenant de sa décomposition.

Ces résultats ne sont exacts qu'autant que la proportion de sulfoantimonite alcalin est en excès par rapport à la solution argentique; dans le cas contraire, le phénomène se complique: le précipité est toujours noir et contient une proportion de sulfure d'argent supérieure à celle qui correspond à SbS^3Ag^3 ; il ne contient pas de potassium.

A la réaction principale de double décomposition entre le sel alcalin et le sel argentique vient s'ajouter une réaction secondaire, celle du sulfoantimonite déjà formé (quel qu'il soit) sur l'azotate d'argent; elle donne naissance à du sulfure d'argent précipité. En effet, si l'on ajoute à une solution d'azotate d'argent un sulfoantimonite argentique quelconque, ou même simplement du sulfure d'antimoine précipité, la liqueur laisse déposer tout son argent à l'état de sulfure, tandis qu'une proportion équivalente d'antimoine entre en dissolution.

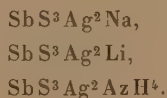
II. *Action de l'azotate d'argent sur les dissolutions de pyrosulfoantimonite de potassium.* — Les dissolutions dont je me suis servi avaient été préparées par l'action directe du sulfure d'antimoine sur le sulfure de potassium. Leur composition avait été vérifiée par l'analyse.

Avec les dissolutions concentrées, l'addition d'une petite quantité d'azotate d'argent produit un abondant précipité noir qui ne tarde pas à devenir jaune; il se produit donc une réaction semblable à celle que donne le sulfoantimonite normal, et de plus le précipité a la même composition que dans ce cas: c'est de l'*orthosulfoantimonite diargentique monopotassique*: $\text{SbS}^3\text{Ag}^2\text{K}$.

La dissolution abandonnée à elle-même laisse déposer du parasulfoantimonite de potassium; ce résultat se produit immédiatement si l'on ajoute sans précaution l'azotate d'argent; elle se comporte donc, non pas comme un pyrosulfoantimonite $\text{Sb}^2\text{S}^5\text{K}^4$, mais comme une dissolution de parasulfoantimonite $\text{Sb}^4\text{S}^7\text{K}^2$ dans l'orthosulfoantimonite.

Avec les dissolutions étendues de pyrosulfoantimonite, l'addition d'azotate d'argent provoque la formation d'un précipité noir qui reste noir. C'est probablement de l'orthosulfoantimonite triargentique SbS^3Ag^3 ; on ne peut le séparer de la liqueur dans laquelle il a pris naissance: elle se coagule au bout de quelques minutes; la réaction qui lui donne naissance est donc semblable à la précédente.

Avec les autres sulfoantimonites alcalins, on obtient des composés analogues:

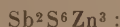


Comme le sel double de potassium, tous les trois sont jaunes et transformés par l'eau en sulfoantimonite triargentique.

II. — SULFOANTIMONITES DE ZINC.

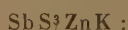
Les sels de zinc donnent avec les solutions des sulfoantimonites alcalins des réactions semblables à celles des sels d'argent.

L'orthosulfoantimonite de potassium en solution étendue fournit, par l'addition d'un sel de zinc, un précipité orangé de sulfoantimonite de zinc



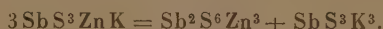
	Trouvé.	Calculé pour $\text{Sb}^2\text{S}^6\text{Zn}^3$.
Sb	38,32	38,27
S	30,01	30,62
Zn	31,15	31,10

Avec les solutions concentrées on obtient d'abord un précipité orangé volumineux qui devient rapidement blanc et cristallin : il constitue alors un sulfoantimonite double de zinc et de potassium



	Trouvé.	Calculé pour SbS^3ZnK .
Sb	35,64	37,50
S	30,02	30,00
Zn	20,11	20,31
K	12,62	12,19

Ce sel double, traité par l'eau, subit une décomposition exprimée par l'équation



Le sulfoantimonite $\text{Sb}^2\text{S}^6\text{Zn}^3$ qui se forme ainsi est un précipité jaune cristallin :

	Trouvé.	Calculé pour $\text{Sb}^2\text{S}^6\text{Zn}^3$.
Sb	38,36	38,27
S	29,61	30,62
Zn	31,54	31,10

III. — SULFOANTIMONITES DE MANGANÈSE.

Lorsqu'on ajoute peu à peu un sel de manganèse à une solution *concentrée* d'orthosulfoantimonite de potassium, il se forme un précipité rose, volumineux, qui diminue rapidement de volume en devenant dense et grenu, sans

changer sensiblement de couleur. Ce précipité est un sulfoantimonite double

SbS ³ MnK.		
	Trouvé.	Calculé pour SbS ³ MnK.
Sb.....	38,34	38,71
Mn.....	20,50	17,74
K.....	8,80	12,58

Les écarts entre les nombres calculés et les nombres trouvés tiennent à la décomposition que subit le sel double sous l'action de l'eau; cette décomposition n'est pas accompagnée, comme dans les expériences précédentes, d'un changement très net de coloration, aussi les analyses sont-elles moins exactes.

Le produit de la décomposition par l'eau est du sulfoantimonite trimanganique Sb²S⁶Mn³; il est rougeâtre, cristallin, facilement oxydable; toutefois, on peut l'avoir suffisamment pur pour l'analyse :

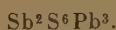
	Trouvé.	Calculé pour Sb ² S ⁶ Mn ³ .
Sb.....	39,87	40,27
Mn.....	26,73	27,52

Les dissolutions *étendues* de sulfoantimonite de potassium donnent seulement le sulfoantimonite Sb²S⁶Mn³. C'est un précipité rose sale, amorphe, beaucoup plus facilement oxydable que le précédent qui est cristallin. Il n'a pu être analysé; sa filtration est très difficile, même en s'aidant de la trompe, et l'on ne peut l'effectuer sans éviter l'oxydation.

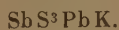
IV. — SULFOANTIMONITES DE PLOMB.

Les dissolutions *étendues* d'orthosulfoantimonite donnent

par l'addition d'un sel de plomb un précipité marron de sulfoantimonite



Les dissolutions concentrées donnent le sulfoantimonite double cristallin, de même couleur que le précédent :



	Trouvé.	Calculé pour SbS^3PbK .
Sb.....	24,71	26,03
S.....	21,73	20,82
Pb.....	45,17	44,68
K.....	6,97	8,46

L'eau le décompose en $\text{Sb}^2\text{S}^6\text{Pb}^3$ et SbS^3K^3 qui se dissout.

V. — SULFOANTIMONITES DE NICKEL, DE COBALT ET DE FER (SELS FERREUX).

Les dissolutions métalliques de ces métaux se comportent comme les précédentes vis-à-vis des solutions étendues de sulfoantimonite : il y a formation d'un précipité noir de sulfoantimonite trimétallique $\text{Sb}^2\text{S}^6\text{Ni}^3$, $\text{Sb}^2\text{S}^6\text{Co}^3$, $\text{Sb}^2\text{S}^6\text{Fe}^3$.

Ces corps sont très oxydables ; pour en faire l'analyse, il faut les séparer très rapidement de leur eau-mère, les laver et les dessécher dans un courant d'hydrogène. Dans aucun cas, même avec ces précautions, je n'ai pu éviter un commencement d'oxydation ; dans mes analyses, j'ai dû me borner à déterminer les rapports des éléments :

J'ai trouvé pour le *nickel* :

$$\frac{\text{Sb}}{\text{Ni}} = \frac{296}{430} \text{ au lieu de } \frac{296}{444} \text{ correspondant à } \frac{2}{3} ;$$

pour le *cobalt* :

$$\frac{\text{Sb}}{\text{Co}} = \frac{291}{428} \text{ au lieu de } \frac{291}{436} \text{ correspondant à } \frac{2}{3}.$$

Avec les solutions concentrées, les phénomènes sont plus complexes : l'addition de la solution métallique donne d'abord un précipité noir volumineux qui se dissout rapidement en donnant un liquide brun très foncé avec le fer et le nickel, d'un vert intense avec le cobalt ; si l'on continue à ajouter du sel métallique, le précipité formé tout d'abord cesse de se dissoudre et se transforme en un précipité noir grenu, dont la composition est variable : il contient toujours du potassium et de l'antimoine, mais la proportion du sulfure métallique est toujours supérieure à celle qui correspond au sulfoantimonite double SbS^3MK .

La facilité avec laquelle ces composés s'oxydent rend leur séparation très difficile.

Les sels de cadmium conduisent à des résultats semblables.

En résumé l'action des sels métalliques des métaux précédents sur les sulfoantimonites de potassium peut donner naissance à deux composés définis : un sulfoantimonite double $\text{SbS}^3\text{M}^2\text{K}$ et un sulfoantimonite trimétallique SbS^3M^3 qu'on peut obtenir amorphe ou à l'état cristallin.

Je n'ai pu réussir à préparer le sel double monométallique, SbS^3MK^2 , d'aucun des métaux que j'ai étudiés.

CHAPITRE III.

Certaines solutions métalliques éprouvent au contact des sulfoantimonites alcalins un phénomène de réduction qui s'explique par la facilité avec laquelle les sulfoantimonites peuvent se transformer en sulfoantimoniates.

Les sels de cuivre et ceux de mercure donnent lieu à des phénomènes de ce genre.

I. — SELS DE CUIVRE.

Les solutions concentrées de sulfoantimonite normal de potassium donnent, lorsqu'on leur ajoute une faible proportion d'un sel cuivrique, un précipité abondant et d'abord noir, qui se transforme peu à peu et devient jaune, cristallin.

Ce précipité, lavé, essoré et séché dans un courant d'hydrogène, donne à l'analyse les résultats-suivants, correspondant à la formule

SbS ³ Cu ² K.				
	Trouvé.			Calculé pour SbS ³ Cu ² K.
Sb...	30,31	30,15	31,10	31,49
S....	24,56	23,49	24,38	25,19
Cu...	35,13	34,81	34,61	33,07
K....	11,30	12,10	10,13	10,23

Les analyses ont porté sur des corps provenant de préparations différentes.

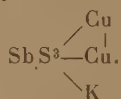
Desséchée à une température inférieure à 100°, la substance ne se déshydrate pas complètement; les résultats

obtenus concordent avec la formule



	Trouvé.	Calculé pour $\text{SbS}^3\text{Cu}^2\text{K} + 3\text{H}^2\text{O}.$
Sb.....	27,21	27,58
S.....	21,32	22,07
Cu.....	28,48	28,96
K.....	9,25	8,96

Il en résulte qu'on a affaire à un *sulfoantimonite double de cuivre et de potassium*, mais où le cuivre est à l'état de sel *cuivreux* :



Comme les sels correspondants d'argent, de zinc, etc., il est facilement décomposé par l'eau et le produit de cette décomposition est du *sulfoantimonite cuivreux*; c'est un précipité rougeâtre, cristallin, de formule



	Trouvé.	Calculé pour $\text{SbS}^3\text{Cu}^3.$
Sb.....	29,10	29,63
Cu.....	23,44	23,70

Avec les dissolutions étendues de *sulfoantimonite*, les sels de cuivre fournissent un précipité noir de *sulfoantimonite cuivrique*.



	Trouvé.	Calculé pour $\text{Sb}^2\text{S}^6\text{Cu}^3.$
Cu.....	31,80	30,43

mais si la proportion de sel de cuivre est insuffisante pour précipiter tout le *sulfoantimonite*, l'excès de celui-ci réduit peu à peu le précipité déjà formé, à l'état de sulfo-

antimonite cuivreux. Cette transformation se produit assez lentement, de sorte que les précipités obtenus sont généralement un mélange des deux corps.

Les phénomènes sont donc plus complexes que ceux que l'on obtenait avec les sels d'argent; deux réactions se produisent ici : une réaction de double décomposition donnant un sulfoantimonite cuivrique, une réduction effectuée par la solution de sulfoantimonite alcalin donnant finalement du sulfoantimonite cuivreux.

Ces deux réactions se produisent toujours simultanément. Avec des proportions convenables, on obtient uniquement SbS^3Cu^3 et, si la concentration de la liqueur est suffisante, ce corps sera transformé à son tour en sulfoantimonite double de cuivre et de potassium $\text{SbS}^3\text{Cu}^2\text{K}$.

II. — SELS DE MERCURE, SELS D'OR.

La réduction des sels mercuriques par les sulfoantimonites est encore plus énergique que celle des sels de cuivre : elle ne s'arrête pas à la formation d'un sulfoantimonite mercurieux; le sel est réduit à l'état de mercure métallique.

Avec les dissolutions concentrées, il se forme d'abord un précipité jaune très abondant qui se transforme rapidement en un précipité noir de mercure très divisé, qu'on peut rassembler en un globule par un lavage prolongé.

Les sels mercurieux sont aussi réduits de la même façon.

Le chlorure d'or donne avec les dissolutions concentrées des sulfoantimonites alcalins un précipité brun qui se redissout par l'agitation. Cette réaction laisse prévoir l'existence de sulfures triples d'antimoine, d'or et des métaux alcalins, où l'or jouerait le même rôle que l'antimoine.

La liqueur chauffée laisse déposer de l'or métallique; ici encore il y a réduction.



TROISIÈME PARTIE.

COMPOSÉS DU SÉLÉNIUM ET DU TELLURE.

CHAPITRE I.

SÉLÉNIOANTIMONITES.

J'ai réalisé la préparation des sélénioantimonites alcalins par un procédé semblable à celui qui m'a servi à préparer les sulfoantimonites : par l'action du sélénure d'antimoine Sb^2Se^3 sur les sélénures alcalins dissous.

Le sélénure d'antimoine était obtenu par voie sèche; la fusion des deux éléments permet de l'obtenir facilement cristallisé, il ressemble à la stibine.

Les dissolutions des sélénures alcalins étaient préparées, au moment même de leur emploi, par l'action de l'hydrogène sélénié sur des dissolutions titrées alcalines. Pour éviter toute oxydation, l'appareil était d'abord purgé d'air par un courant d'hydrogène; d'ailleurs toutes les préparations qui sont rapportées ici ont été effectuées dans une atmosphère de ce gaz.

I. — PROCÉDÉS D'ANALYSE.

L'acide chlorhydrique étendu décompose les sélénioantimonites alcalins : l'antimoine est précipité à l'état de sélénure; dans la liqueur filtrée je dose le métal alcalin à l'état de chlorure.

Le précipité de sélénure d'antimoine peut être utilisé pour le dosage de l'antimoine; il est complètement insoluble dans l'acide chlorhydrique concentré, aussi n'ai-je pu me servir du dosage volumétrique : je l'oxyde par

l'acide azotique et je pèse l'antimoine à l'état de peroxyde.

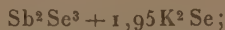
Pour le sélénium, la substance est attaquée par le brome en présence de l'eau; après évaporation, le résidu est repris par l'acide chlorhydrique et, suivant le procédé habituel, le sélénium est précipité par le gaz sulfureux.

Parmi les composés que j'ai obtenus, certains contiennent du soufre et du sélénium; le dosage du sélénium ne présente pas plus de difficultés que dans le cas précédent. Le dosage du soufre est un peu plus délicat: le produit de l'oxydation par le brome est traité par l'acide chlorhydrique qui ramène l'acide séléniue à l'état d'acide sélénieux; le sélénite de baryum n'est que difficilement soluble dans l'acide chlorhydrique, aussi ai-je trouvé utile de me débarrasser de l'acide sélénieux avant de précipiter l'acide sulfurique par le chlorure de baryum. Pour cela j'ajoute au liquide acide un volume suffisant de liqueur magnésienne, puis de l'ammoniaque en excès, l'acide sélénieux est précipité à l'état de sélénite de magnésium ($\text{SeO}_3\text{Mg} + 7\text{H}_2\text{O}$, cristallin); après quelques heures de repos, je filtre et c'est dans le liquide filtré acidifié que j'effectue le dosage de l'acide sulfurique; le précipité de sulfate de baryte est d'ailleurs traité par l'acide chlorhydrique pour éliminer les traces d'acide sélénieux qu'il pourrait contenir.

II. — SELS DE POTASSIUM.

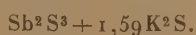
Les dissolutions de monoséléniure de potassium dissolvent facilement le séléniure d'antimoine.

Les dissolutions chaudes et saturées de séléniure d'antimoine ont une composition qui est représentée par



la proportion de séléniure d'antimoine dissous est donc supérieure à celle qui correspondrait à la formation du

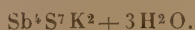
composé pyro; elle est cependant plus faible que la proportion de sulfure d'antimoine dissous dans le sulfure de potassium; celle-ci correspond à la formule



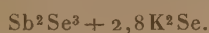
Par refroidissement ces dissolutions se prennent en une masse gélatineuse brune; le précipité donne à l'analyse les résultats suivants :

	Trouvé.	Calculé pour $\text{Sb}^4\text{Se}^1\text{K}^2 + 3\text{H}^2\text{O}$.
Sb	41,30	41,20
K	7,07	6,69
H ² O	3,31	4,63

il correspond au parasulfoantimonite



Quant au liquide froid d'où le précipité précédent a été séparé, sa composition est représentée par



très voisine de celle qui correspondrait au composé ortho.

Ces dissolutions sont donc plus instables que celles des sulfoantimonites, qui, froides, ont pour composition



L'évaporation à chaud, dans un courant d'hydrogène, d'une solution de composition $\text{Sb}^2\text{Se}^3 + 3\text{K}^2\text{Se}$ donne naissance à de petits cristaux jaune orangé dont la formule



est analogue à celle de l'orthosulfoantimonite SbS^3K^3 obtenu dans les mêmes conditions :

	Trouvé.		Calcul pour SbSe^3K^2 .
	(I).	(II).	
Sb.....	24,10	25,09	25,32
Se.....	48,35	»	50,00
K.....	24,31	24,13	24,68

(la première analyse se rapporte à des cristaux qui avaient été obtenus en trop petite quantité pour pouvoir être purifiés).

Ces cristaux s'altèrent facilement, ils noircissent sous l'action de la lumière; exposées à l'air, leurs dissolutions laissent très rapidement déposer du sélénium, leur teinte devient d'abord rouge, puis très foncée; l'eau les décompose très facilement.

Je n'ai pu obtenir de composés correspondant au pyro- et au métasulfoantimonite.

Enfin les solutions métalliques donnent avec les solutions de sélénioantimonite des précipités noirs; la grande altérabilité du liquide dans lequel ils prennent naissance ne m'a pas permis de les étudier.

III. — SELS DE SODIUM.

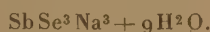
La proportion de sélénure d'antimoine dissous dans le sélénure de sodium est plus grande à chaud qu'à froid; les solutions saturées à chaud donnent par refroidissement un précipité gélatineux marron, correspondant au parasulfoantimonite $\text{Sb}^1\text{S}^2\text{Na}^2$.

Ces dissolutions ont une tendance à l'oxydation beaucoup plus marquée que celles des composés de potassium; c'est là une particularité que j'ai déjà signalée dans l'étude des sulfoantimonites.

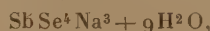
En partant de solutions de composition



j'ai pu préparer le composé ortho



Il est analogue à $\text{Sb S}^3 \text{Na}^3 + 9 \text{H}^2 \text{O}$; il forme des aiguilles cristallines jaunes excessivement solubles dans l'eau en donnant une solution jaune. Cette dissolution s'altère rapidement à l'air, surtout à chaud; elle devient rouge et laisse déposer des cristaux tétraédriques rouge clair de sélénioantimoniate



isomorphes du sulfoantimoniate $\text{Sb S}^4 \text{Na}^3 + 9 \text{H}^2 \text{O}$.

Dans toutes mes préparations, je cherchais, en opérant dans une atmosphère d'hydrogène, à éviter l'accès de l'air; malgré cela j'ai toujours obtenu les deux espèces de cristaux; j'ai pu les séparer, en évaporant dans le vide, grâce à leur différence de solubilité: le sélénioantimoniate se dépose le premier; en même temps la solution devient jaune, et bientôt c'est le sélénioantimonite seul qui se dépose.

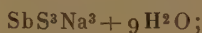
Les aiguilles jaunes ainsi obtenues s'altèrent très facilement, elles perdent de l'eau et deviennent noires; desséchées dans une atmosphère d'hydrogène elles laissent un résidu noir qui a fourni les résultats analytiques suivants:

	Trouvé.	Calculé pour $\text{Sb Se}^3 \text{Na}^3$.
Sb.....	28,59	28,17
Na.....	16,40	16,19

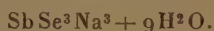
La proportion d'eau qui entre dans leur composition est comprise entre 8 et 9 molécules:

	Trouvé.	Calculé pour	
		$\text{Sb Se}^3 \text{Na}^3 + 8 \text{H}^2 \text{O}.$	$\text{Sb Se}^3 \text{Na}^3 + 9 \text{H}^2 \text{O}.$
$\text{H}^2 \text{O}..$	26,22	25,26	27,55

Le composé correspondant de sodium a pour formule

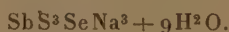


si l'on tient compte de la facilité avec laquelle le composé sélénié perd de l'eau en devenant noir, on est conduit à lui attribuer une formule analogue



IV. — COMPOSÉS MIXTES.

En faisant bouillir une solution de sulfoantimoniate de sodium avec du sélénium, Hofacker ⁽¹⁾ a obtenu des cristaux tétraédriques jaunes isomorphes du sulfoantimoniate $\text{SbS}^3\text{Na}^3 + 9\text{H}^2\text{O}$, ayant pour formule



J'ai pu préparer quelques composés mixtes en faisant réagir le sélénium et l'antimoine métallique sur les sulfures de potassium et de sodium dissous.

I. Sels de potassium. — J'ai cherché à réaliser des composés mixtes appartenant au type des sulfoantimonites; je suis parti d'un mélange représenté par



Le sélénium se dissout facilement dans le sulfure de potassium en donnant une dissolution rouge, l'addition d'antimoine en poudre produit la décoloration du liquide qui devient jaune brun. Le mélange dans les proportions indiquées a été chauffé pendant cinq à six heures dans un courant d'hydrogène et filtré : il restait un peu d'antimoine non dissous.

Par concentration à chaud, il se dépose de petits cristaux jaunes qui deviennent rapidement rouges sous l'action

⁽¹⁾ *Ann. der Chemie und Pharm.*, t. CVII, p. 6.

de la lumière, le liquide dans lequel ils ont pris naissance est excessivement sirupeux; on les essore sur des plaques poreuses; l'analyse leur assigne la formule



	Trouvé.	Calculé pour $\text{Sb}^4\text{S}^5\text{Se}^6\text{K}^{10} + 4\text{H}^2\text{O}$
Sb.....	29,41	30,46
S.....	9,53	10,16
Se.....	29,88	30,07
K.....	26,36	24,74
H ² O.....	4,25	4,57
	99,43	100,00

La formule précédente peut s'écrire



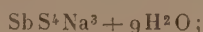
Si l'on remarque que les deux composants cristallisent anhydres et que le composé est, au contraire, hydraté, on est conduit à le considérer comme un composé défini du type $2\text{Sb}^2\text{S}^3 + 5\text{K}^2\text{S}$, où six atomes de soufre ont été remplacés par six atomes de sélénium.

Ce composé doit être rapproché du composé de baryum $\text{Sb}^4\text{S}^{11}\text{Ba}^5 + 16\text{H}^2\text{O}$ signalé plus haut (p. 32).

II. *Sels de sodium*. — Je suis parti d'un mélange représenté par



La dissolution a été faite dans un courant d'hydrogène; j'ai obtenu deux composés correspondant, l'un au sulfoantimoniate normal, l'autre au sulfoantimonite. Le premier est beaucoup moins soluble que le second, aussi la séparation se fait-elle assez facilement par évaporation dans le vide. Il se présente sous forme de cristaux tétraédriques jaunes, très réfringents et présentant les mêmes formes cristallines que le sulfoantimoniate

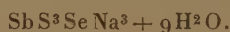


il a pour formule



		Calculé pour
	Trouvé.	$\text{SbS}^{1,5}\text{Se}^{2,5}\text{Na}^3 + 9\text{H}^2\text{O}.$
Sb.....	19,67	20,12
S.....	8,05	8,05
Na.....	12,67	11,57
H ² O.....	27,12	27,15

Il diffère du composé obtenu par Hofacker



Le second composé forme des aiguilles cristallines jaunes très altérables correspondant au sulfoantimonite normal et dont la formule est



		Calculé pour
	Trouvé.	$\text{SbS}^{1,5}\text{Se}^{1,5}\text{Na}^3 + 9\text{H}^2\text{O}.$
Sb.....	23,30	23,19
S.....	9,45	9,27
Na.....	14,16	13,33
H ² O.....	30,79	31,30

En résumé les combinaisons des sélénures alcalins avec le sélénure d'antimoine présentent de grandes analogies avec les sulfoantimonites; de plus, on peut obtenir des composés mixtes que l'on peut considérer comme des sulfoantimonites dans lesquels le soufre a été partiellement remplacé par du sélénium.

CHAPITRE II.

I. — ACTION DES TELLURES ALCALINS SUR LE TELLURE D'ANTIMOINE.

Le sulfure d'antimoine se dissout facilement dans les sulfures alcalins, le sélénure d'antimoine se dissout de même dans les sélénures alcalins, et les composés ainsi obtenus sont analogues.

Les solutions de tellures alcalins sont, au contraire, sans action sur le tellure d'antimoine Sb^2Te^3 ; c'est là une différence importante, car les sulfures, sélénures, tellures alcalins sont les dérivés immédiats des composés hydrogénés, bases de la classification de Dumas.

Les solutions de tellure de potassium étaient préparées par l'action de l'hydrogène telluré sur des solutions titrées de potasse; elles sont facilement décomposées par l'oxygène de l'air qui y provoque d'abord une coloration violette très intense, puis un dépôt de tellure; aussi est-il nécessaire d'opérer dans une atmosphère inerte: je me suis servi d'hydrogène. L'hydrogène telluré était préparé par l'action de l'acide chlorhydrique dilué sur le tellure de magnésium ⁽¹⁾.

J'ai fait agir le tellure d'antimoine sur des dissolutions de monotellure et de tellure acide de potassium; dans le premier cas, j'ajoutais à la solution de potasse saturée d'hydrogène telluré une quantité équivalente d'alcali.

Dans les deux cas, la solution est restée en contact avec le tellure d'antimoine, réduit en poudre, à une tempé-

(1) BERTHELOT et FABRE, *Comptes rendus*, t. CV, p. 192.

rature voisine de l'ébullition pendant quatre à cinq heures ;
il n'y a pas eu de dissolution :

Première expérience ($3\text{K}^2\text{Te} + \text{Sb}^2\text{Te}^3$).

Sb^2Te^3 mis en expérience.....	2 ^{gr} , 2433
Sb^2Te^3 non dissous.....	2 ^{gr} , 2756

Seconde expérience ($6\text{KHTe} + \text{Sb}^2\text{Te}^3$).

Sb^2Te^3 mis en expérience.....	1 ^{gr} , 0223
Sb^2Te^3 non dissous.....	1 ^{gr} , 0116

Dans la première expérience, on trouve un poids de tellurure un peu plus fort que celui qui avait été soumis à l'essai : ceci tient à ce que, pendant la filtration du résidu non dissous, il se dépose un peu de tellure par l'action de l'air sur la dissolution de tellurure alcalin.

Le tellurure d'antimoine avait été préparé par voie sèche ; le sulfure et le sélénure d'antimoine dont je me suis servi étaient préparés par le même procédé ; ces deux corps présentent d'ailleurs la même forme cristalline. Il n'en est pas de même du tellurure dont la cassure cristalline ressemble à celle de l'antimoine, mais il est mou et se laisse facilement cliver par l'ongle.

II. — ACTION DU TELLURE SUR LES SOLUTIONS DE SULFURES ALCALINS.

J'ai montré dans le Chapitre précédent que le sélénium se dissolvait facilement dans les sulfures alcalins et que cette propriété permettait de préparer des composés mixtes de soufre et de sélénium.

Cette propriété ne se retrouve pas dans le tellure : une dissolution de sulfure de potassium a été maintenue en contact avec du tellure réduit en poudre très fine pendant six heures à une température voisine de l'ébullition. Après l'expérience, je n'ai pu retrouver dans le liquide

filtré aucune trace de tellure; le tellure non dissous a été recueilli sur un filtre taré et pesé :

Tellure mis en expérience.....	2,4358
Tellure non dissous.....	2,4131

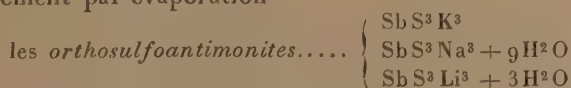
Il résulte de ce qui précède que les analogies de l'hydrogène sulfuré et de l'hydrogène sélénisé avec l'hydrogène telluré ne se retrouvent pas dans les composés les plus simples qui en dérivent K^2S , K^2Se et K^2Te .

De plus, l'action du tellure et du sélénium sur les sulfures alcalins est très différente : le premier ne donne pas de réaction; le second, au contraire, se dissout et, si on ajoute de l'antimoine à cette dissolution, on obtient des composés analogues aux sulfoantimonites ou aux sulfoantimoniates et qui n'en diffèrent que par la substitution partielle du sélénium au soufre.

RÉSUMÉ.

Première partie. — J'ai établi les résultats suivants :

1° Le sulfure Sb^2S^3 se dissout dans les sulfures alcalins M^2S (de potassium, de sodium et de lithium); si les proportions des constituants sont convenables on obtient facilement par évaporation

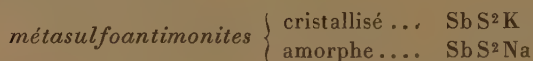


composés cristallisés solubles dans l'eau, facilement oxydables et transformables en sulfoantimoniates, surtout celui de sodium;

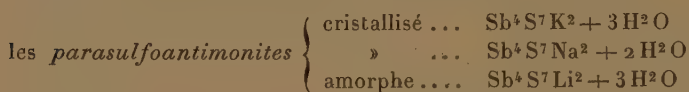
2° Les dissolutions saturées de sulfure d'antimoine ont une composition voisine de celle des pyrosulfoantimonites :



3° Ces dissolutions se décomposent à chaud en ortho-sulfoantimonites et

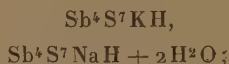


4° Par évaporation à froid ces dissolutions se décomposent d'une façon différente en donnant les composés ortho et une nouvelle série de composés insolubles,

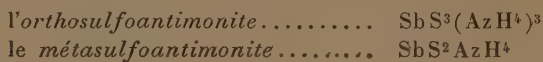


ce sont les composés les plus stables;

5° J'ai obtenu de plus deux sels acides des composés précédents



6° Les composés ammoniacaux se comportent différemment : le sulfure d'antimoine est moins soluble dans le sulfure d'ammonium, néanmoins j'ai pu obtenir



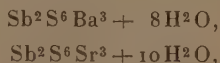
cristallisés, mais peu stables;



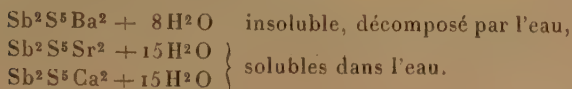
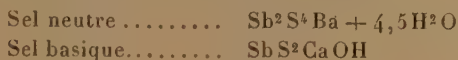
qui est encore le plus stable de ces composés;

7° Le sulfure d'antimoine se combine aussi directement avec les sulfures alcalino-terreux; les composés se forment dans des conditions différentes pour les trois métaux; j'ai obtenu ainsi :

a. Les *orthosulfoantimonites* de baryum et de strontium :



solubles dans les sulfures alcalino-terreux;

b. Les pyrosulfoantimonites :*c. Les métasulfoantimonites insolubles :**d. Un composé*

analogue au composé de sodium $\text{Sb}^4\text{S}^9\text{Na}^6$.

Deuxième partie. — Par double décomposition entre les sels métalliques et les sulfoantimonites alcalins, j'ai montré que l'on obtient toujours des *orthosulfoantimonites*, que l'on emploie des ortho ou des pyrosulfoantimonites alcalins :

1° Avec les solutions des métaux suivants : *argent, zinc, manganèse, plomb, cuivre*, il se produit d'abord un sel trimétallique



qui, au contact de la solution alcaline, se transforme, si la concentration est suffisante, en sel double cristallin



Dans le cas de l'argent j'ai déterminé la concentration qui limite ce phénomène; elle est égale à 0^{mol} , 29 par litre;

2° Les sels doubles $\text{SbS}^3\text{M}^2\text{K}$ sont décomposés lentement par l'eau froide, plus rapidement par l'eau chaude qui leur enlève de l'orthosulfoantimonite alcalin et laisse le sulfoantimonite trimétallique



souvent le corps ainsi obtenu est cristallin et d'une couleur différente du précipité amorphe produit directement;

3° Avec les sels de cuivre la réaction se complique d'une réduction : en partant d'une dissolution cuivrique et de dissolutions convenablement concentrées de sulfoantimonite, j'ai obtenu :

Sel double cuivreux..... $\text{SbS}^3\text{Cu}^2\text{K}$

Sel cuivreux trimétallique ... SbS^3Cu^3

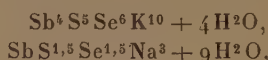
4° Les sels de mercure sont réduits plus profondément à l'état de mercure métallique.

Troisième partie. — 1° En dissolvant le séléniure d'antimoine Sb^2Se^3 dans les séléniures alcalins j'ai préparé des composés analogues aux sulfoantimonites :

Composés *ortho* $\left\{ \begin{array}{l} \text{SbSe}^3\text{K}^3 \\ \text{SbSe}^3\text{Na}^3 + 9\text{H}^2\text{O} \end{array} \right.$

Composé *para*..... $\text{Sb}^4\text{Se}^7\text{K}^2 + 3\text{H}^2\text{O}$

2° Par l'action combinée de sélénium et de l'antimoine sur les sulfures alcalins j'ai préparé des composés mixtes



ainsi qu'un composé dérivé des orthosulfoantimoniates et qui n'avait pas été signalé



CONCLUSIONS.

Les sulfoantimonites, les sélénioantimonites, ainsi que les composés mixtes que j'ai préparés peuvent être rangés dans un petit nombre de groupes :

Orthosulfoantimonites..... $2\text{Sb}^2\text{S}^3 + 3\text{M}^2\text{S}$

Pyrosulfoantimonites..... $\text{Sb}^2\text{S}^3 + 2\text{M}^2\text{S}$

Métasulfoantimonites..... $\text{Sb}^2\text{S}^3 + \text{M}^2\text{S}$

Parasulfoantimonites..... $2\text{Sb}^2\text{S}^3 + \text{M}^2\text{S}$

$2\text{Sb}^2\text{S}^3 + 3\text{M}^2\text{S}$

$2\text{Sb}^2\text{S}^3 + 5\text{M}^2\text{S}$

Dans un certain nombre de ces composés on peut substituer le sélénium au soufre sans modifier pour cela les propriétés de ces corps.

Le tellure ne donne aucun composé de ce genre : j'ai montré que les analogies des composés hydrogénés du soufre, du sélénium et du tellure ne se retrouvaient pas dans les composés métalliques : sulfures, séléniures et tellurures alcalins.

Vu et approuvé :

Paris, le 18 avril 1899.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,
G. DARBOUX.

Vu et permis d'imprimer :

Paris, le 18 avril 1899.

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,
GRÉARD.



SECONDE THÈSE.

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Cryoscopie. — Application à quelques-uns des corps étudiés dans la thèse de Chimie minérale.

Vu et approuvé :

Paris, le 18 avril 1899.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,

G. DARBOUX.

Vu et permis d'imprimer :

Paris, le 18 avril 1899.

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,

GRÉARD.

